

The image features a central yellow rectangular area containing several 3D ball-and-stick molecular models. The atoms are represented by teal-colored spheres of varying sizes, connected by thin teal rods. The models are scattered across the yellow background, which has a subtle pattern of small white dots. Above and below this yellow area are teal-colored sections with a pattern of larger white dots. The author's name is printed in white capital letters on a teal horizontal bar that overlaps the bottom of the yellow area.

STEFAN FRITTMANN

Der Einfluss der Anionen auf die
elektrochemische Silber- und
Kupfer-Abscheidung auf Au(111)

Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur
Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse

Stefan Frittmann

Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische
Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111)

Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Identifikation
ladungsneutraler Adsorptionsprozesse

Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111)

Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse

von
Stefan Frittmann

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2017

Referenten: Prof. Dr. Rolf Schuster

Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

KIT Scientific Publishing

Straße am Forum 2

D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0696-6

DOI 10.5445/KSP/1000071996

„Thermodynamik ist ein komisches Fach. Das erste Mal, wenn man sich damit befasst, versteht man nichts davon. Beim zweiten Durcharbeiten denkt man, man hätte nun alles verstanden, mit Ausnahme von ein oder zwei kleinen Details. Das dritte Mal, wenn man den Stoff durcharbeitet, bemerkt man, dass man fast gar nichts davon versteht, aber man hat sich inzwischen so daran gewöhnt, dass es einen nicht mehr stört.“

frei zitiert nach Arnold Sommerfeld

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wärmeentstehung bei der elektrochemischen Abscheidung von Ag und Cu auf Au(111)-Oberflächen gemessen, um Nebenprozesse der faradayschen Metallabscheidung zu identifizieren. Die Messung der Wärme erfolgte mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie. Die reversibel ausgetauschte Wärme entspricht gerade der Entropieänderung des Systems bei der Reaktion und beinhaltet die Beiträge aller ablaufenden Prozesse. Die Mikrokalorimetrie ermöglicht es also, neben der Ladung als zweite Größe die Entropieänderung des Systems zu bestimmen und so zwei komplementäre potentialabhängige Größen zu erhalten, die von Art und Menge der umgesetzten Spezies abhängen. Die mikrokalorimetrischen Untersuchungen der ersten Monolage von Ag auf Au(111), die bereits bei positiveren Potentialen als dem Nernst-Potential der Ag-Volumenabscheidung auftritt (Unterpotentialabscheidung), konnten zeigen, dass im Bereich der beiden ausgeprägten Stromspitzen die gemessene Reaktionsentropie der Reaktionsentropie der Ag-Volumenabscheidung entspricht. Die Abscheidung von Ag findet während dieser beiden Stromspitzen ohne wesentliche (kleiner als 10 %) Koadsorption von Anionen statt. Zwischen den beiden Stromspitzen wurde hingegen eine starke positive Abweichung der Reaktionsentropie des Systems von der Reaktionsentropie der Ag-Volumenabscheidung gemessen, die auf einen Nebenprozess mit positiver Reaktionsentropie hinweist und in der Ladungsbilanz nicht sichtbar war. Es wurde ein ladungsneutraler Substitutionsprozess der Anionen mit OH identifiziert und die OH-Bedeckung in sulfathaltigen Lösungen auf ca. 0,1 ML abgeschätzt. Die gemessene negative Reaktionsentropie der Ag-Volumenabscheidung entspricht dem aus den

absoluten Entropien der Spezies und der Transportentropie berechneten Wert. Bei der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) wurde in der ersten Stromspitze eine deutliche Abweichung der Reaktionsentropie im Vergleich zur Cu-Volumenabscheidung gemessen. In beiden sulfathaltigen Lösungen wurde mit Hilfe der Entropie- und der Ladungsbilanz die Bedeckung von Cu und der Sulfatspezies potentialabhängig rekonstruiert. Es konnte durch Variation der Sulfatkonzentration die Koadsorption von Sulfat und Hydrogensulfat nachgewiesen werden. Im Potentialbereich der zweiten Stromspitze wurden in allen untersuchten Lösungen große positive Reaktionsentropiedifferenzen im Vergleich zur Reaktionsentropie der Cu-Volumenabscheidung festgestellt, die, ähnlich wie bei der Unterpotentialabscheidung von Ag, auf einen ladungsneutralen Substitutionsprozess der Anionen durch O(ad) hinweisen. Weiterhin konnte bei der Cu-Volumenabscheidung das zeitliche Verhalten des Wärmefflusses rekonstruiert werden und so die Reaktionsschritte der Cu^{2+} -Reduktion identifiziert werden.

Danksagung

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Rolf Schuster der mir die Möglichkeit gab diese Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Er hatte stets ein offenes Ohr für mich und hat in vielen anregende Diskussionen und mit seiner Erfahrung mich immer tatkräftig unterstützt.

Priv. Doz. Dr. A.-N. Unterreiner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Arbeitskollegen und Freunden Axel, Daniela, Detlef, Janet, Jeanette, Jens, Junjie, Karin, Marcel, Martin, Matthias, Raphael und Vadym. Ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Zusammenarbeit in sowohl wissenschaftlicher als auch unwissenschaftlicher Hinsicht hat dafür gesorgt, dass ich gerne auf diese tolle Zeit zurückschauen werde.

Ich danke außerdem den Kollegen der Feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Dieter Waltz, die jede „technische“ Skizze und alle Änderungswünsche, die mir so einfielen, immer wieder umgesetzt haben. Das gemeinsame Tüfteln während des Umbaus der Mikrokalorimetriapparatur ließ mich viel Neues lernen.

Sebastian Kleinhans, Clemens Heck und Klaus Stree danke ich für die Unterstützung bei Problemen rund um IT und Elektronik.

Meinen zahlreichen HiWis, Bachelor- und Vertiefungsstudenten Aaron, Carlos, Christoph, Jessica, Jonas und Simon danke ich für die gute Zusammenarbeit an verschiedenen Themenschwerpunkten zur Mikrokalorimetrie und die lebhaften Diskussionen in dieser Zeit.

Über die vielen Jahre meiner Ausbildung haben meine Eltern und auch meine Schwiegereltern mich immer unterstützt und in meinen Vorhaben bestärkt,

ohne euch wäre ich nicht der Mensch der ich heute bin. Vielen Dank. Ein besonderer Dank gilt meiner Schwester Claudia für die Korrekturen und die vielen Diskussionen über den Verlauf meiner Dissertation. Meiner Frau Melanie danke ich für ihre Unterstützung und ihr großes Verständnis während meines gesamten Studiums. Danke, dass du an meiner Seite bist und in den stressigen Phasen mich trägst.

Karlsruhe, im April 2017

Stefan Frittmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Thermodynamische Beschreibung einer elektrochemischen Reaktion	7
2.1	Reversible Wärmeeinträge — der elektrochemische Peltier-Effekt	9
2.2	Irreversible Wärmeeffekte	14
3	Experimentelle Grundlagen zur elektrochemischen Mikrokalorimetrie	17
3.1	Experimenteller Aufbau	19
3.2	Experimentelle Methoden und Kalibrierung	23
3.2.1	Zyklische Mikrokalorimetrie	29
3.3	Bestimmung des Wärmeflusses	34
4	Die Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111)	41
4.1	Experimentelles	46
4.2	Ergebnisse	47
4.2.1	Quantitative Betrachtung des Anionenbeitrags zur UPD I und UPD III von Silber	63
4.2.2	Die Rolle von Substitutionsprozessen im Potentialbereich zwischen UPD I und III	66

5 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus sulfathaltigen Lösungen auf Au(111)	75
5.1 Experimentelles	80
5.2 Die Volumenabscheidung von Kupfer in saurehaltigen Elektrolyten	82
5.3 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) im Bereich der UPD I	91
5.4 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) im Bereich der UPD II	103
5.5 Zusammenfassung zur UPD von Kupfer in saurehaltigen Elektrolyten auf Au(111)	117
5.6 Verzögerter Wärmeeintrag während der Volumenabscheidung von Kupfer	119
6 Ausblick	127

1 Einleitung und Motivation

In den letzten zehn Jahren hat sich, bedingt durch die Energieprobleme dieser Zeit, ein Großteil der elektrochemischen Untersuchungen auf Themen wie Elektrokatalyse [1, 2], Batterieforschung [3, 4] und Brennstoffzellen [5, 6] konzentriert. Im Gegensatz hierzu sind Forschungsarbeiten zur Abscheidung und Auflösung von Metallen in dieser Zeit stark in den Hintergrund getreten. Dabei ist das Thema Metallabscheidung angesichts von metallischen Überzügen von Oberflächen, der Herstellung von Leiterbahnen in der Halbleiterindustrie oder auch der Korrosion von Bauteilen ebenfalls von zentraler Bedeutung. Diese fundamentalen Reaktionen der Metallabscheidung und -auflösung sind heute noch nicht vollständig verstanden und regen den Forschergeist an.

Seit den Tagen von Galvani, Volta und Faraday, die die Grundlagen der Elektrochemie gelegt haben und erst Recht seit der Erfindung der ersten galvanischen Zelle von Daniell und seit dem von den Elkingtons entwickelten Prozess zur Versilberung, liefert die Metallabscheidung immer wieder Anlass zu neuen Forschungsarbeiten [7, 8]. Man denke hier an die faradaysche Abscheidung von Cu^{2+} , bei der anzunehmen ist, dass diese über Zwischenstufen wie Cu^+ stattfindet und ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Oxidationsstufen vorliegt. Obwohl es sich bei der Kupferabscheidung um einen etablierten und äußerst häufig verwendeten Prozess handelt, sind einige Fragen zur Identität der beteiligten Spezies oder zum Ablauf der Reaktion weiterhin nicht vollständig aufgeklärt. Frühere Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit der Bildung der ersten Monolage an Fremdmetallatomen auf einem Substrat, die in einigen Fällen bereits bei

positiveren Potentialen als dem Nernst-Potential der zugehörigen Volumenabscheidung des Metalls auftritt. Das heutzutage als Unterpotentialabscheidung (engl. underpotential deposition, UPD) bezeichnete Phänomen wurde bereits in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt [9, 10]. Es war schnell klar, dass die in der UPD stattfindenden Prozesse über einen einfachen faradayschen Prozess hinausgehen und es beispielsweise zu einer ladungsneutralen Koadsorption von Metallatomen und Anionen kommen kann. Die Ladungsbilanz kann in diesen Fällen nicht zur Berechnung der abgeschiedenen Metallmenge herangezogen werden, da sich die Ladung der adsorbierten Anionen und der abgeschiedenen Metallkationen teilweise kompensieren. Durch die Koadsorption von Metallatomen und Anionen können sich auf der Substratoberfläche komplexe kristallographische Strukturen bilden. Mit Rastersondenmikroskopie konnte an einigen ausgewählten Potentialen die Struktur der Oberfläche aufgeklärt werden [11–16]. Am Beispiel der Kupferabscheidung in sulfathaltigen Lösungen auf Au(111) konnte gezeigt werden, dass sich im Potentialbereich der UPD unterschiedliche Strukturen bilden und ein Übergang dieser Strukturen stattfindet [11]. Aus diesen Messungen lassen sich allerdings nur begrenzt Aussagen über die detaillierten Reaktionsmechanismen oder die Bedeckungen der beteiligten Spezies während der Unterpotentialabscheidung treffen. Auch die Untersuchung mit Hilfe verschiedenster spektroskopischer Methoden wie oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie (engl. surface enhanced infrared reflection-absorption spectroscopy, SEIRAS), Raman und Frequenzverdoppelung (engl. second harmonic generation, SHG), Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) und EXAFS (engl. extended X-ray absorption fine structure), sowie mittels Quarzkristall-Mikrowaage (engl. quartz crystal microbalance, QCM) konnte die Beteiligung der Anionen im Potentialbereich der UPD nicht vollständig aufklären [17–25]. Trotz all dieser vielen hochentwickelten Untersuchungsmethoden und der Fülle an Informationen, die sie bereitstellen, ist die Zusammensetzung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt für viele Systeme auch heute nur unzureichend bekannt. Nur

wenige Systeme wie Ag-UPD und Cu-UPD auf Au(111) sind in bestimmten Potentialbereichen zumindest ansatzweise verstanden und es konnten in diesen Fällen Modelle zur Bedeckung von Metallkationen und Anionen abgeleitet werden [26].

In der hier vorliegenden Arbeit soll der Einfluss der Anionen am Beispiel der Silber- und Kupferabscheidung auf Au(111) untersucht werden. Die Mikrokalorimetrie bietet die Möglichkeit, die Abscheidung von Cu und Ag auf Au(111) aufzuklären, indem zusätzlich zur Beziehung zwischen Potential- und Stromverlauf als weitere Größe die Entropieänderung bei elektrochemischen Reaktionen gemessen wird. Die Entropieänderung des Systems beinhaltet die Beiträge aller ablaufenden Prozesse und ermöglicht es so, ladungsneutrale Prozesse über den gesamten Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung zu untersuchen.

Zunächst wurde in dieser Arbeit die Silberabscheidung auf Au(111) in sulfathaltigen und perchlorathaltigen Lösungen untersucht, da Silber als einwertiges Kation sich durch einen im Vergleich zur Abscheidung von zweiwertigen Kupferkationen schnellen Abscheidungsmechanismus auszeichnet und für die Silberabscheidung auf Au(111) die Beteiligung von Anionen in manchen Potentialbereichen der Unterpotentialabscheidung teilweise bekannt war [12–16, 27–29]. Ebenso wenig wurde die Beteiligung von Sauerstoff, die in alkalischen System nachgewiesen wurden und für die es auch in sauren Systemen Hinweise gibt, beantwortet.

Als zweites System wurde die Kupferabscheidung auf Au(111) in sulfathaltigen und perchlorathaltigen Lösungen, für die die Beteiligung von Anionen im Bereich der UPD gezeigt werden konnte, untersucht [30]. Eine Korrelation von Ladungsmessungen und Bedeckungsänderung über den gesamten Potentialbereich der UPD konnte bisher nur unter großem Aufwand von Shi und Lipkowski hergestellt werden [26]. Trotz zahlreicher Forschungsarbeiten konnte die Identität der an der Koadsorption beteiligten Spezies, mögliche Substitutionsprozesse, der Einfluss von Wasser in der Grenzschicht oder die Bildung von Oberflächenoxiden bis heute nicht abschließend geklärt werden

[26, 31–34]. Die Unterpotentialabscheidung von Cu in sulfathaltigen Elektrolyten stellt das Testsystem für die in dieser Arbeit verwendete Methode, die elektrochemische Mikrokalorimetrie, dar, da es als eines der wenigen Systeme die Möglichkeit bietet, berechnete Bedeckungsänderungen mit Daten aus der Literatur zu vergleichen. Mit Hilfe der Entropieänderung des Systems werden die Beiträge aller ablaufenden Prozesse über den gesamten Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung identifiziert, um so die obigen ungeklärte Fragen und Widersprüche zwischen den Forschungsergebnissen der einzelnen Arbeitsgruppen aufzuklären.

Am Beispiel der Cu-Volumenabscheidung wird gezeigt, dass durch sorgfältige Analyse der Temperaturtransiente die Möglichkeit besteht, mit Hilfe elektrochemischer Mikrokalorimetrie die Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner Spezies, wie beispielweise Cu^+ , über den Wärmefluss zu bestimmen. Die thermodynamische Beschreibung einer elektrochemischen Reaktion, der dabei entstehenden Wärme und die Verknüpfung dieser mit der Entropieänderung des Systems finden sich zu Beginn der Arbeit in Kapitel 2. Anschließend wird in Kapitel 3 die verwendete Apparatur erläutert, mit der kleinste Temperaturänderungen der Elektrode erfasst werden können. Um bei geringen Bedeckungsänderungen von Bruchteilen einer Monolage eine Temperaturmessung zu gewährleisten, wurden zu Beginn der Arbeit mehrere experimentelle Veränderungen eingeführt, die in Abschnitt 3.1 behandelt werden. Am Beispiel der Kalibrierung wird der Ablauf eines typischen Experiments verdeutlicht, bevor in Abschnitt 3.3 die Auswertung des Wärmeflusses einer elektrochemischen Reaktion vorgestellt wird, mit der es möglich ist, auch verzögerte Wärmeeinträge zu identifizieren, die unter anderem in Abschnitt 5.6 verwendet wird. Neben der quantitativen Bestimmung von Entropieänderungen in elektrochemischen Reaktion bietet der Wärmefluss die Möglichkeit, die Kinetik dieser Reaktion über den zeitlichen Verlauf der Temperaturtransiente zu bestimmen. Die Unterpotentialabscheidung von Ag auf Au(111) in den genannten Elektrolyten und eine kritische Diskussion der bereits vorhanden Ergebnisse findet zu Beginn von Kapitel 4 statt, be-

vor die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zur Silberabscheidung auf Au(111), die Adsorption von Anionen und ihr Beitrag zur Silberbedeckung erläutert werden. In Kapitel 5 folgt die Kupferabscheidung auf Au(111) in sulfathaltigen und perchlorathaltigen Lösungen. In den nachfolgenden Abschnitten wird der Beitrag von Anionenprozessen zur Reaktionsentropie quantifiziert, die berechneten Bedeckungen von Cu und der Anionen behandelt und die Rolle von Kodesorptionsprozessen oder Substitutionsprozessen diskutiert. Am Ende des Kapitels werden die Erkenntnisse zur Unterpotentialabscheidung von Kupfer in säurehaltigen Elektrolyten auf Au(111) kurz zusammengefasst.

2 Thermodynamische Beschreibung einer elektrochemischen Reaktion

In allen elektrochemischen Reaktionen ist die Verrichtung elektrischer Arbeit verknüpft mit der Entstehung von Wärme. In diesem Kapitel werden die Wärmeeinträge, die bei elektrochemischen Reaktion auftreten in ihre reversiblen und irreversiblen Anteile zerlegt und die Verknüpfung eben dieser Anteile mit der Entropieänderung diskutiert. Erste kalorimetrische Untersuchungen an Gesamtzellreaktionen wurden 1865 von Raoult und später auch von Thomsen durchgeführt. Sie beobachteten geringe Abweichungen zwischen der Enthalpie der chemischen Zellreaktion und der verrichteten elektrischen Arbeit und führten dies auf verunreinigte Elektroden und Elektrolyte zurück [35, 36]. Erst später konnten Gibbs und Helmholtz unabhängig voneinander zeigen, dass dieser Unterschied gerade der Entropieänderung durch die elektrochemische Reaktion entspricht [37, 38]. Hieraus entwickelte Helmholtz das Konzept der „freien Energie“ die angibt, welcher Anteil der Energie, bei konstantem Volumen, in elektrische Arbeit überführt werden kann. Eine Zusammenfassung der oben genannten Arbeiten wurde 1903 von Ostwald erstellt [39]. Erste Wärmemessungen in elektrochemischen Halbzellen wurden dann 1879 von Bouty durchgeführt [40]. Er beobachtete, dass zwei kupferbeschichtete Thermometer, die ihm als Elektroden in einer elektrochemischen Zelle mit CuSO_4 Lösung dienen, ihre Temperatur veränderten, wenn ein Strom zwischen diesen beiden Elektroden fließt. Er konnte so herausfinden, dass bei der Abscheidung von Cu^{2+} aus der Lösung

an einem der kupferbeschichteten Thermometer die Temperatur sank und am zweiten Thermometer, bei dem die Auflösung von Cu in die Lösung stattfand, die Temperatur stieg. In Anlehnung an den Peltier-Effekt, der in Metal-Metal-Kontakten zu beobachten ist, nannte er diesen Wärmeeffekt an der Grenzfläche von Elektrode/ Elektrolyt, den „elektrochemischen Peltier-Effekt“ [40]. Bereits 1877 hatte Mills mit einem ähnlichen Aufbau wie Bouty den oben beschriebenen Temperatureffekt beobachtet, führte dieses Phänomen aber fälschlicherweise auf Elektrostriktion zurück [41]. Mit Hilfe eines Differentialkalorimeters konnte Lange *et al.* zeigen, dass die molaren Peltierwärme abhängig von den, bis dahin als elektroinaktiv bezeichneten, Leitsalzen ist [42]. Die ausgetauschte Wärme an einer stromdurchflossenen Elektrode enthält also nicht nur den Anteil aufgrund der Reaktionsentropie der an dieser Elektrode stattfindenden elektrochemischen Reaktion, sondern einen zweiten entropischen Beitrag, der durch die Migration der Ionen in der Lösung zustande kommt. Bereits zuvor lieferte Eastman 1926 eine Beschreibung dieser ionischen Transportwärmern und konnte so die Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Leitsalze beschreiben. In den darauffolgenden Jahren entstand so eine theoretische Beschreibung des elektrochemischen Peltier-Effekts, die auf den Arbeiten von Eastman [43], Wagner [44, 45], Lange [46, 47] und Agar [48] beruht. In dieser Arbeit wird die übliche Vorzeichenkonvention der Thermodynamik verwendet, in der Wärme- und Arbeitsflüsse aus der Sicht des Systems betrachtet werden. Ein Wärmefluss von der Umgebung in das System erhält ein positives Vorzeichen und vom System abgegebene Wärme ein negatives Vorzeichen. Die im nächsten Abschnitt behandelten thermodynamischen Grundlagen sind angelehnt an die Arbeiten von Agar und an die Bücher zu den Grundlagen der elektrochemischen Methoden von Bard und Faulkner und aus dem Buchkapitel zur Mikrokalorimetrie von Gottfried und Schuster [48–50].

2.1 Reversible Wärmeeinträge — der elektrochemische Peltier-Effekt

Im oberen Abschnitt wurde bereits ausgeführt, dass die Verrichtung elektrischer Arbeit in elektrochemischen Zellen einen Wärmefluss zwischen System und Umgebung bedingt. Bereits 1903 fasste Ostwald [39] dieses Phänomen zusammen und gab für die ausgetauschte molare Wärme q_m in einer Gesamtzellreaktion bei reversiblen, isobaren und isothermen Bedingungen folgende Gleichung an:

$$q_m = z F T \frac{dE}{dT} = T \Delta_R S \quad , \quad (2.1)$$

z ist die Zahl der beteiligten Elektronen, F die Faraday-Konstante, dE/dT der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft E und $\Delta_R S$ die Änderung der molaren Entropie der elektrochemischen Gesamtzellreaktion. Die obige Gleichung gilt nur für eine vollständige elektrochemische Zelle. Weder die Quelle des Wärmeaustauschs noch die Wirkung der Halbzellenreaktion und ihrer Transportphänomene sind darin enthalten. Die ersten theoretischen Abhandlungen zum elektrochemischen Peltier-Effekt wurde von Wagner sowie Lange, Miscenko und Monheim aufgestellt und berücksichtigen bereits die 1926 von Eastman aufgestellte Theorie des Entropietransportes bei der Migration von Ionen [42–45, 47].

Die nachfolgende Herleitung ist angelehnt an [48]. Die Notation folgt dem Buchkapitel zur Mikrokalorimetrie von Gottfried und Schuster [49]. Für die weitere theoretische Beschreibung des elektrochemischen Peltier-Effekts betrachtet man eine Elektrode des Metalls M , die in einen Elektrolyt aus den korrespondierenden Metallionen M^+ und eines Anions A^- eingetaucht ist. Die elektrische Verbindung der Elektrode wird über einen Draht aus dem gleichen Material hergestellt. Die gestrichelten Linien H und P beschreiben die jeweiligen Grenzen der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Wobei H (Hittorf'sche Referenzebene) weit genug entfernt von der Elektrode gewählt wurde, so dass sich die Eigenschaften des Elektrolyten beim Durchtritt

durch H nicht verändern. Um die Menge an Elektrolyt zwischen den beiden Grenzen H und P gleich zu halten kann H während der Reduktion bewegt werden. Durch die Grenze P gelangen die Elektronen über einen Draht an die Elektrode. In der Halbzelle herrschen isobare und isotherme Bedingungen.

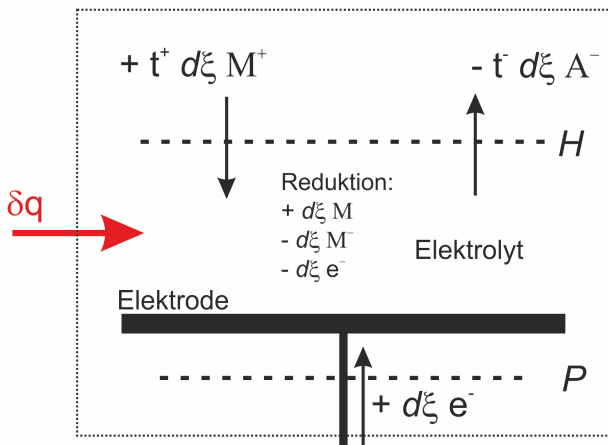
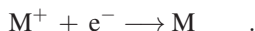


Bild 2.1: Grenzfläche zwischen Metall M und dem Elektrolyt aus dem korrespondierenden Salz M^+ und A^- . Nachgezeichnet aus [49]

Prozesse bei der Reduktion des Metallions sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Die elektrochemische Halbzellenreaktion ist:



Bei Anlegen eines unendlich kleinen Stromes, d.h. unter quasi reversiblen Bedingungen, und dadurch einem geringen Ladungsumsatz $d\xi$ bewegen sich nun $t^+ \cdot d\xi$ Metallionen M^+ durch die Grenzfläche H in Richtung der Elektrode und gleichzeitig $t^- \cdot d\xi$ Anionen A^- in die entgegengesetzte Richtung. Die beiden Hittorf'schen Überföhrungszahlen geben den jeweiligen Beitrag der einzelnen Spezies am Ladungstransport an. Es werden $d\xi$ des

Metallions M^+ reduziert und an der Elektrode abgeschieden, wodurch die Entropieänderung des in Abb. 2.1 dargestellten Volumen berechnet werden kann. Betrachtet man nun die durch Wärmeaustausch und Stofftransport über die Grenzen verursachte Änderung der Entropie in der Grenzfläche, so ergibt sich:

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-} - s_{e^-}) d\xi \quad . \quad (2.2)$$

Mit dem Peltierkoeffizienten Π entspricht die in das System geflossene Wärme δq gerade

$$\delta q = \Pi d\xi \quad (2.3)$$

und die damit verbundene Entropieänderung somit

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{\Pi}{T} d\xi \quad . \quad (2.4)$$

Um nun die gesamte transportierte Entropie \bar{S}_i der einzelnen Ladungsträger durch H zu berücksichtigen, führte Eastman 1926 die Transportwärme \hat{Q}_i und die hierzu gehörende Transportentropie ein und definiert diese folgendermaßen:

$$\hat{s}_i = \frac{\hat{Q}_i}{T} \quad . \quad (2.5)$$

Die Transportwärme kann durch den Einfluss der Ionen auf das sie umgebende Wasser außerhalb der ersten Solvatationshülle oder die Änderungen des Wasserstoffbrückennetzwerks erklärt werden. Durch den Transport kommt es in Bewegungsrichtung zu einer ständigen Veränderung dieser Struktureffekte auf das umgebende Wasser [46, 48, 51, 52]. Die dabei beispielsweise vor dem Ion aufgenommene und hinter dem Ion wieder freigesetzte Wärme führt bei endlichem Transport des Ions somit zu einer resultierenden Transportwärme.

Die Summe der molaren Entropien s_i und der molaren Transportentropien \hat{s}_i ergeben dann die gesamte molare transportierte Entropie $\bar{\bar{S}}_i$.

$$\bar{\bar{S}}_i = (s_i + \hat{s}_i) \quad (2.6)$$

Für den hier gezeigten Fall der Reduktion eines Metalls in wässriger Lösung folgt somit für die Entropie durch Transport und Wärmeaustausch:

$$\begin{aligned} & \left(t^+ \bar{\bar{S}}_{M^+} - t^- \bar{\bar{S}}_{A^-} + \bar{\bar{S}}_{e^-} + \frac{\Pi}{T} \right) d\xi \\ & = \left(t^+ (s_{M^+} + \hat{s}_{M^+}) - t^- (s_{A^-} + \hat{s}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{s}_{e^-}) + \frac{\Pi}{T} \right) d\xi \quad . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Beide Betrachtungen, die Entropieberechnung aufgrund der elektrochemischen Reaktion nach Gl. 2.2 und die Berechnung, auf Basis des Stofftransports und Wärmeaustausch (Gl. 2.7), müssen zum gleichen Ergebnis führen. Nach Gleichsetzen von Gl. 2.2 und 2.7 folgt daher:

$$\begin{aligned} & (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-}) \\ & = \left(t^+ (s_{M^+} + \hat{s}_{M^+}) - t^- (s_{A^-} + \hat{s}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{s}_{e^-}) + \frac{\Pi}{T} \right) \quad . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nach anschließendem Umstellen nach Π/T ergibt sich:

$$\frac{\Pi}{T} = (s_M - s_{M^+} - s_{e^-}) - (t^+ \hat{s}_{M^+} - t^- \hat{s}_{A^-} + \hat{s}_{e^-}) \quad . \quad (2.9)$$

Die molare Peltierwärme ist somit die Differenz aus der Summe der einzelnen molaren Reaktionsentropie und der Summe der Transportentropien.

$$\Pi = T \Delta_R S - (t^+ \hat{Q}_{M^+} - t^- \hat{Q}_{A^-} + \hat{Q}_{e^-}) \quad (2.10)$$

Betrachtet man das oben genannte Beispiel unter Standardbedingungen (Druck konstant, Aktivität = 1) so entspricht die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ gerade der Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^0$. Bei von 1 abweichenden Aktivitäten errechnen sich die Entropien nach:

$$s_i = s_i^0 - R \ln a_i - RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \quad . \quad (2.11)$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität ergibt sich somit in erster Näherung

$$s_i \approx s_i^0 - R \ln a_i \quad . \quad (2.12)$$

Mit Gl. 2.9 folgt für eine reale Lösung mit von 1 abweichenden Aktivitäten:

$$\frac{\Pi}{T} = (s_M^0 - s_{M^+}^0 - R \ln a_{M^+} - s_{e^-}) - (t^+ \hat{s}_{M^+} - t^- \hat{s}_{A^-} + \hat{s}_{e^-}) \quad . \quad (2.13)$$

Die in Gl. 2.10 aufgestellten Transportwärmern \hat{Q}_i sind für den oben beschriebenen einfachen Fall der Metallabscheidung ohne Leitelektrolyt aufgestellt. Das Vorzeichen der Transportentropie \hat{s}_i ist dabei von vorneherein nicht bekannt und abhängig von der Wechselwirkung des Ions mit dem umgebenden Lösemittel. Weiterhin lässt sich vorerst nicht sagen, welcher Term (Reaktionsentropie oder Transportentropie) die insgesamt gemessene molare Peltierwärme dominiert. Auch nicht an der Reaktion beteiligte Spezies müssen für die Transportentropie berücksichtigt werden. Für einen realen Elektrolyten mit Leitsalz ergibt sich allgemein für die Transportwärme:

$$Q_{\text{Trans}} = z \sum_i \frac{t_i \hat{Q}_i}{z_i} \quad . \quad (2.14)$$

Hierbei ist z_i die Ladungszahl der verschiedenen Komponenten die aufsummiert werden und z gibt die Gesamtladungszahl, also den Umsatz der elektrochemischen Reaktion an. Für die meisten Ionen in wässriger Lösung

können verschiedenste Tabellenwerte zur Ermittlung der Transportwärmern herangezogen werden [48, 53].

In den bisherigen theoretischen Betrachtung wurde eine reversible Reaktionsführung vorausgesetzt, bei der sich das System nahe des thermodynamischen Gleichgewichts befindet und kleinste Reaktionsumsätze dieses nicht beeinflussen. Im nachfolgenden Kapitel werden die für die praktische Durchführung notwendigen Umsätze und das Überpotential sowie ihr Einfluss auf die gemessene molare Peltierwärme behandelt.

2.2 Irreversible Wärmeeffekte

Bei der experimentellen Bestimmung der molaren Peltierwärme in einer Halbzellenreaktion sind, bedingt durch das angelegte Überpotential und den Umsatz an Reaktionspezies, alle Reaktionen mit irreversiblen Wärmeeffekten behaftet. Im Allgemeinen kann die in einer Halbzellenreaktion erzeugte Wärme in Wärme aus reversiblen Prozessen und Wärme aus irreversiblen Prozessen aufgeteilt werden.

$$\delta q = \delta q_{rev} + \delta q_{irrev} \quad (2.15)$$

In der elektrochemischen Mikrokalorimetrie sind die Reaktionsumsätze meist klein und somit auch die Konzentrationsänderungen während des Experiments. Dadurch können die damit verbundenen irreversiblen Wärmen häufig vernachlässigt werden. Weiterhin, da die gemessene Temperaturänderung an der Elektrode im Bereich von 10^{-5} K gegenüber der Temperatur in der elektrochemischen Zelle von ca. 20°C gering ist, kann diese als isotherme Zustandsänderung betrachtet werden. Deshalb reicht es in der Praxis aus, den irreversiblen Anteil der gemessenen Wärme auf zwei Aspekte zu beschränken. Zum einen die Joule'sche Wärme, die durch einen Stromfluss durch einen Elektrolyten mit endlichem Widerstand verursacht wird und zum anderen die durch das angelegte Überpotential η erzeugte Wärme während eines elektrochemischen Experiments. Die Joule'sche Wärme ist gegeben als:

$$\delta q_{\text{Joule}} = I^2 R dt \quad . \quad (2.16)$$

wobei R den Widerstand des Elektrolyten gegen einen Stromfluss I während eines Zeitraums dt beschreibt. Um einen Stromfluss in einem elektrochemischen Experiment abseits des Gleichgewichts zu realisieren, wird eine „Reaktionsüberspannung“ η angelegt, das als Abweichung vom Gleichgewichtspotential definiert ist. Die damit verbundene Wärme ist proportional zur angelegten Reaktionsüberspannung.

$$\delta q_{\text{Pol}} = zF|\eta| d\xi \quad (2.17)$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante, ξ die Reaktionslaufzahl, z die Anzahl der beteiligten Elektronen und η das angelegte Überpotential. Wie bereits in Gl. 2.16 und 2.17 zu sehen, sind beide erzeugten Wärmen immer positiv und ergeben somit für die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme folgenden Ausdruck:

$$\delta q = (T\Delta_R S - Q_{\text{Trans}}) d\xi - zF|\eta| d\xi - I^2 R dt \quad . \quad (2.18)$$

Durch den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau lässt sich die in Gl. 2.16 beschriebene Joule'sche Wärme vernachlässigen (näheres hierzu in Kapitel 3). Im nächsten Kapitel wird am Beispiel der Kalibrierung der Messapparatur gezeigt, wie die durch das Überpotential erzeugte irreversible Wärme korrigiert werden kann. Dabei wird die elektrochemische Reaktion mit Strompulsen mit variierender Amplitude und Vorzeichen aus dem Gleichgewicht getrieben. Anschließend werden die bei verschiedenen Stromstärken bzw. Überpotentialen gemessenen molaren Wärmen für den Grenzfall $\eta = 0$, bzw. $i = 0$ interpoliert.

3 Experimentelle Grundlagen zur elektrochemischen Mikrokolorimetrie

In dieser Arbeit wird mit Hilfe der elektrochemischen Mikrokolorimetrie die reversibel ausgetauschte Wärme in elektrochemischen Reaktionen gemessen werden. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, entspricht diese reversibel ausgetauschte Wärme in elektrochemischen Reaktionen gerade der Entropieänderung des Systems und beinhaltet die Beiträge aller ablaufenden Prozesse. Sie bietet somit gegenüber konventionellen Strom-Spannungsmessungen, wie beispielsweise der Zyklovoltammetrie, die Möglichkeit weitere unabhängige Informationen über die beteiligten Prozesse zu erhalten. Die elektrochemische Kalorimetrie wird unter anderem zur Bestimmung von molaren Peltierwärmern bei der Volumenabscheidung von Metallen verwendet. Da bei der Volumenabscheidung von Metallen die Stoffumsätze groß sind, sind auch die erwartbaren Temperaturänderungen in der Größenordnung von einigen Milli-Kelvin und es konnten verschiedenste Temperaturmessverfahren wie Flüssigkeitsthermometer, Thermoelemente, Widerstandsthermometer und Thermistoren eingesetzt werden [40, 54–56]. Als Beispiel sei hier auf die Arbeiten von Ozeki *et al.* verwiesen, der mit Hilfe von Thermistoren die Volumenabscheidung von Kupfer und Silber untersucht hat [52, 53, 57]. Mit Hilfe der elektrochemischen Mikrokolorimetrie soll unter anderem die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Fremdmetallsubstraten untersucht werden. Für die Untersuchung solcher Oberflächenreaktionen sind die Stoffumsätze im Bereich weniger Prozent einer Monolage, wodurch zur

Untersuchung solcher Reaktionen eine Temperaturmessmethode mit einer hohen Empfindlichkeit benötigt wird. Die erwartbaren Temperaturänderungen liegen hierbei im Bereich von wenigen μK . Um diese hohe Empfindlichkeit zu erreichen wurde in dieser Arbeitsgruppe eine elektrochemische Mikrokalorimetrieapparatur entwickelt, bei der sich an der Rückseite einer dünnen Arbeitselektrode ein pyroelektrischer Sensor befindet. Ein dünner ($25\ \mu\text{m}$) pyroelektrischer Sensor und eine dünne Arbeitselektrode von $50\ \mu\text{m}$ Dicke ergeben eine kurze Reaktionszeit auf Temperaturänderungen an der Oberseite der Arbeitselektrode. In Kombination mit 10 Millisekunden kurzen Potentialpulsen mit geringem Stoffumsatz wird der Wärmeverlust in den Elektrolyten minimiert und die Anordnung befindet sich unmittelbar im thermischen Gleichgewicht. Die Wärmeleitfähigkeit des Sensor-Elektroden-Aufbaus ist ca. 100 mal größer als die des Elektrolyten. Während der kurzen Potentialpulse von typischerweise 10 ms erwärmt sich die Arbeitselektrode sowie der in direktem Kontakt zu ihr stehende pyroelektrische Sensor und nur eine dünne Elektrolytschicht, was zu einer erhöhten Sensitivität führt. Die bereits in Kapitel 2 behandelte Joule'sche Wärme entsteht entlang des Strompfades von der Gegenelektrode (engl. counter electrode (CE)) zur WE. Durch den großen elektrischen Widerstand des Elektrolyten gegenüber der Elektrode entsteht die Joule'sche Wärme hauptsächlich im Elektrolyten und wird, bedingt durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten, nur langsam (im Bereich mehrerer hundert Millisekunden) zum Sensor-Elektroden-Aufbau transportiert. Die Joulesche Wärme kann somit während der wenigen 10 ms langen Meßdauer vernachlässigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die bisher als Sensor verwendete PVDF-Folie (Polyvinylidenfluorid) durch ein LiTaO_3 -Plättchen ersetzt, was zu einer Empfindlichkeitssteigerung um ca. eine Größenordnung führte und zusätzlich die Übertragung von Elektrostriktion der Arbeitselektrode auf den pyroelektrischen Sensor verhinderte (siehe später). Es lassen sich jetzt Wärmen im Bereich $10^{-7}\ \text{J}$ registrieren [58–61]. Die in dieser Arbeitsgruppe entwickelte elektrochemische Mikrokalorimetrie ermöglicht durch die oben genannten Maßnahmen die Messung

kleinster Temperaturänderungen im Bereich von μK und dadurch die Untersuchung von Oberflächenreaktionen mit den für die Unterpotentialabscheidung geforderten Umsätzen von wenigen Prozent einer Monolage.

3.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der elektrochemischen Mikrokolorimetrieapparatur dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die elektrochemische Zelle (Polychlorotrifluorethylen, KEL-F) mit Arbeits-(WE), Gegen-(CE) und Referenzelektrode (RE) zu sehen. Die einzelnen Elektroden werden hierbei an die experimentellen Bedingungen angepasst. Im Allgemeinen besteht die WE aus einem $50\ \mu\text{m}$ dicken Saphirplättchen, auf das mittels thermischer Verdampfung von Au ein $200\ \text{nm}$ dicker Goldfilm aufgebracht wird. Um eine sehr gute Kristallorientierung in der Gold Vorzugsrichtung (111) zu gewährleisten, wird das mit Au bedampfte Saphirplättchen anschließend für mindestens acht Stunden bei $450\ ^\circ\text{C}$ in einem Rohrofen getempert. Zur Untersuchung der Volumenabscheidung von Cu wurden Kupferfolien eingesetzt um so gleichbleibende Oberflächeneigenschaften der WE zu gewährleisten. Um die Wärmeleitfähigkeit zwischen WE und Sensor weiter zu verbessern wird zwischen WE und pyroelektrischem Sensor Vakuumöl aufgetragen. Das Volumen zwischen WE und pyroelektrischem Sensor wird mit einer Drehschieberpumpe evakuiert, so dass auf die Unterseite des Sensors und die Oberseite der WE der äußere Atmosphärendruck wirkt und beide fest zusammenpresst. Bei der Aufzeichnung von Temperaturtransienten mit einem pyroelektrischen Sensor können, bedingt durch die an der Oberfläche der Arbeitselektrode auftretenden Änderungen der Zusammensetzung der elektrochemischen Grenzfläche, Verspannungen auftreten. Diese sogenannte Elektrostriktion tritt bevorzugt bei Oberflächenreaktionen wie der Unterpotentialabscheidung auf. Durch diese Verspannung kann sich die Arbeitselektrode verformen. Da ein pyroelektrischer Sensor immer auch piezoelektrische Eigenschaften besitzt, kann es so bei der Temperaturmessung

zu einer Störung der Temperaturtransiente kommen. In früheren Arbeiten dieses Arbeitskreises wurde eine PVDF-Folie mit einer Dicke von $9\ \mu\text{m}$, die auf die Rückseite einer dünnen WE aus $50\ \mu\text{m}$ dicken Saphir oder $50\ \mu\text{m}$ dicken Goldfolien gepresst war als Sensor, verwendet [59].

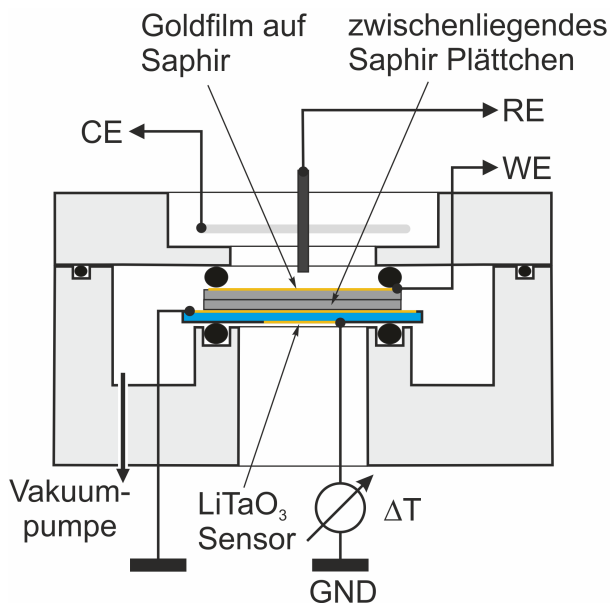


Bild 3.1: Schematischer Aufbau der Mikrokalorimetrieapparatur

In Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass bei der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au eine deutliche Störung der Temperaturtransiente auftritt, wodurch die quantitative Auswertung der gemessenen molaren Wärme unmöglich wurde. In Abb. 3.2 ist exemplarisch eine solche Störung der Temperaturtransiente (rote Linie) bei der Auflösung von Cu im Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung von Cu auf einer Goldfolie dargestellt. Zur Veranschaulichung der Störung ist die Temperaturtransiente (grüne Linie) eines 10 ms langen Laserpuls mit konstanter Leistung aufgetragen. Es wurde

eine blaue Laserdiode (CS4050205M, Laser Components) mit einer Wellenlänge von 405 nm gewählt. Die Reflektivität der Goldoberfläche beträgt in diesem Wellenlängenbereich nur 40 % wohingegen die Reflektivität auf ca. 90 % ansteigt, wenn eine Laserdiode, die im Wellenlängenbereich von rotem Licht arbeitet, verwendet wird [62, 63].

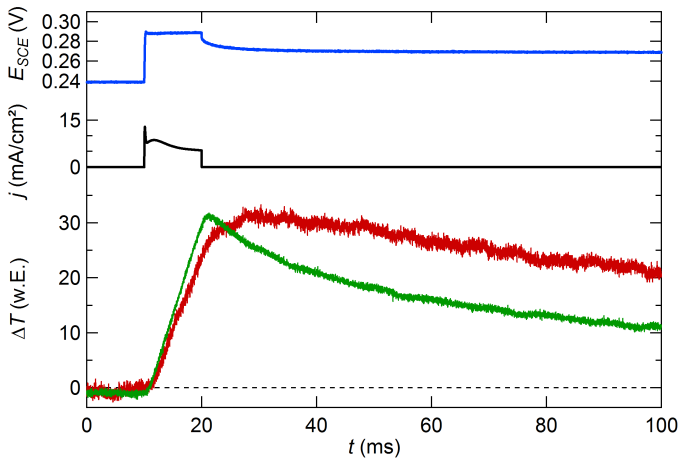


Bild 3.2: Temperaturtransiente (rote Linie) bei der Auflösung von Cu im Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung von Cu auf einer Goldfolie. Temperaturtransiente (grüne Linie) eines 10 ms langen Laserpuls mit konstanter Leistung. Als pyroelektrischer Sensor wurde eine 9 μm dicke PVDF-Folie verwendet.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, steigt das Sensorsignal während der Auflösung von Cu zuerst an. Der positive Wärmeeintrag ergibt zusammen mit der positiven geflossenen Ladung eine positive molare Peltierwärme, wie sie für die Cu-Auflösung im Bereich der Unterpotentialabscheidung zu erwarten ist [60]. Nach Ende der elektrochemischen Reaktion bei $t = 20\text{ ms}$ fällt die Temperaturtransiente der elektrochemischen Reaktion ab, was auf die Abführung der, während der elektrochemischen Reaktion entstandene, Wärme in den Elektrolyten und die Umgebung zurückzuführen ist. Vergleicht man

den Abfall der Temperaturtransiente der elektrochemischen Reaktion mit der Temperaturtransiente des Lasers, so fällt auf, dass nach ca. 100 ms eine Abweichung zwischen beiden Transienten zu beobachten ist. Diese Abweichung bleibt auch nach ca. 800 ms bestehen, wenn die Temperaturtransiente des Laser bereits die vor dem Experiment herrschende Ausgangstemperatur erreicht hat. Würde also im Falle der elektrochemischen Reaktion nur reines thermisches Verhalten, wie bei der Bestrahlung der Elektrode durch den Laser, vorliegen, so müsste diese Temperaturtransiente ebenfalls die Ausgangstemperatur erreichen. Da die Verschiebung der elektrochemischen Temperaturtransiente auch nach ca. 1 s noch zu beobachten war, muss diese Verschiebung auf eine mechanische Verformung des Sensors zurückgeführt werden. Da nach Anlegen des elektrochemischen Puls kein weiterer Stromfluss stattfindet, relaxiert das Potential wie in Abb. 3.2 zu sehen, nach ca. 50 ms auf das neue Gleichgewichtspotential und es findet keine elektrochemische Reaktion mehr statt. Nichtsdestotrotz hat sich die Zusammensetzung der Oberfläche verändert, da mit Anlegen des positiven Potentialpuls ein Teil des auf der Goldoberfläche befindlichen Kupfers abgelöst wurde, was zu einer Verspannung der Oberfläche geführt hat, wie sie unter anderem von Kongstein *et al.* gemessen wurde [64].

In weiteren Experimenten wurde festgestellt, dass bei der Kombination von PVDF-Folien als Temperatursensor und der Verwendung von 50 µm dicken Saphirplättchen, die mit einem 200 nm dicken Goldfilm bedampft wurden, ähnliche Störungen auftraten. Da im Rahmen dieser Arbeit die Unterpotentialabscheidung auf wohl definierten Au(111) Oberflächen untersucht werden sollte, wurde in einem ersten Schritt versucht, die auftretenden Störung mit Hilfe eines zweiten Saphirplättchens, das zwischen Arbeitselektrode und Sensor eingesetzt wurde, zu verhindern. Durch die Verwendung eines zweiten Saphirplättchens, zur Entkopplung der an der Arbeitselektrode auftretenden mechanischen Verspannung und der Temperaturmessung mittels des pyroelektrischen Sensors, wurde die Wärmekapazität des Sensor-Elektroden-Aufbaus vergrößert und damit die Sensitivität der Temperaturmessung ver-

ringert. Um auch bei geringen Stoffumsätzen eine Temperaturmessung zu gewährleisten, wurde die anfangs verwendete PVDF-Folie durch einen pyroelektrischen Sensor aus LiTaO_3 ersetzt. Die Dicke des Sensor betrug $25\ \mu\text{m}$. Auch hier wurde wie zuvor bei der Verwendung der PVDF-Folie ein weiteres Saphirplättchen zwischen Arbeitselektrode und Sensor eingesetzt. Der Aufbau ist in Abb. 3.1 zu sehen und zeigt die Anordnung von Arbeitselektrode, Zwischenplättchen und Sensor, die zwischen zwei O-Ringen eingepresst wird. Durch diese Lagerung zwischen den beiden O-Ringen konnte eine Beanspruchung und eine Verformung des Sensors verhindert werden. Die Kontaktierung des pyroelektrischen Sensors wird mit Kupferdrähten mit einem Durchmesser von ca. $0,3\ \text{mm}$ hergestellt. Dabei werden die Kupferdrähte an jeweils einer Kontaktstelle an der Sensoroberseite und an der Sensorunterseite mit eigens hergestelltem „Fields Metal“ verlötet. Das eutektische Gemisch „Fields Metal“ besitzt einen Schmelzpunkt von ca. $60,5\ ^\circ\text{C}$ und besteht aus Indium, Bismut und Zinn [65]. Durch die Verwendung des freigelagerten $25\ \mu\text{m}$ dicken LiTaO_3 -Sensors und zwei $50\ \mu\text{m}$ dicken Saphirplättchen konnte die Sensitivität mit einem vergleichbaren Aufbau mit PVDF-Folie um das Vierzehnfache gesteigert werden [58]. Mit Hilfe dieses Aufbaus war es möglich, die molare Wärme während der Unterpotentialabscheidung von Cu und Ag auf Au(111) zu messen. Der neuartige Aufbau ermöglicht auch Temperaturmessungen von elektrochemischen Prozessen, die keine Faradayische Reaktion beinhalten, wie zum Beispiel die Ladung der Doppelschicht und die Wasserstoff oder Sauerstoffadsorption an wohl definierten Metalloberflächen.

3.2 Experimentelle Methoden und Kalibrierung

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, erlaubt die elektrochemische Mikrokalorimetrie die experimentelle Bestimmung der molaren Wärme einer elektrochemischen Reaktion. Im nachfolgenden Abschnitt soll anhand der Kalibrierung ein typisches mikrokalorimetrisches Experiment vorgestellt werden.

Typischerweise wird zur Kalibrierung der Mikrokalorimetrieapparatur erst am Ende eines Experiments eine 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung in die elektrochemische Zelle eingefüllt um Verunreinigungen des zu untersuchenden Systems mit Fe^{2+} / Fe^{3+} zu vermeiden. Zu Beginn typischer Kalorimetrieexperimente wurde ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, um so einen Überblick über das elektrochemische System zu erhalten, die Qualität der Oberfläche der Arbeitselektrode zu beurteilen und Verunreinigung der Oberfläche oder des Elektrolyten zu identifizieren. In Abb. 3.3 ist ein Zyklovoltammogramm einer 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung dargestellt.

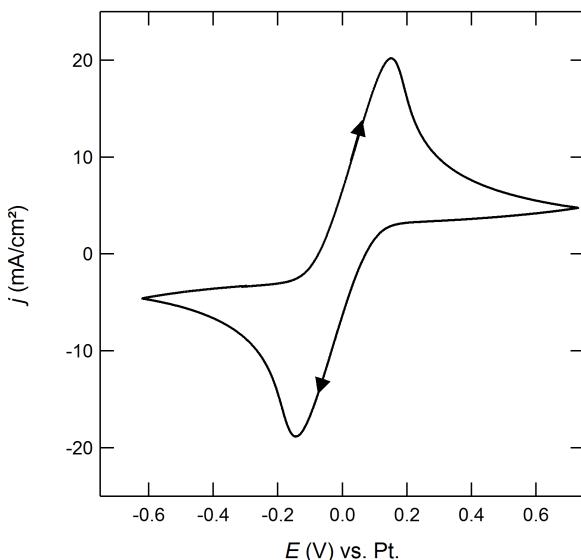


Bild 3.3: Zyklovoltammogramm von 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auf Au(111). Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV s^{-1} .

Ausgehend vom Ruhepotential ohne äußeren Stromfluss, im Folgenden offenes Zellpotential (engl. open circuit potential, ocp) genannt, wird mit

einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von -50 mV s^{-1} das Potential bis zu einem Umkehrpotential von ca. $-0,6 \text{ V}$ verringert, und anschließend der Potentialvorschub umgekehrt. Nach Überschreiten der Stromspitze des Oxidationspeaks wird wiederum bei ca. $0,6 \text{ V}$ die Potentialvorschubgeschwindigkeit umgekehrt. Zur Beurteilung der Reinheit der eingesetzten $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung wurde im Potentialbereich von $-0,6 \text{ V}$ bis $0,6 \text{ V}$ die Potentialvorschubgeschwindigkeitsrichtung ca. 8 mal verändert. Anschließend wird ein Potential ausgewählt an dem eine Reihe von Pulsexperimenten durchgeführt werden soll. Es können sowohl galvanostatisch gesteuerte Strompulse als auch potentiostatische Pulse angelegt werden. Für die Kalibrierung wird das Startpotential so gewählt, dass kein äußerer Strom fließt. Für das oben genannte Redoxpaar liegt dies bei $(0,0 \pm 0,2) \text{ V}$ gegen einen Pt-Draht als Referenzelektrode, was manuell eingestellt wird. Ausgehend von diesem Potential werden dann galvanostatische Pulse mit steigender Amplitude und wechselndem Vorzeichen angelegt. Durch die *in-situ* durchgeführte Kalibrierung am Ende des Experiments kann der Wärmetransport und die Wärmeleitfähigkeit des Elektroden-Sensor-Aufbaus genau bestimmt werden. Durch die schnell ablaufende Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche können auch verzögerte Temperaturtransienten aufgrund eines geringen Wärmekontakt identifiziert werden, die bei der Auswertung der Temperaturtransienten berücksichtigt werden müssen. In Abb. 3.4 sind exemplarisch die Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente von zwei galvanostatischen Strompulsen mit $\pm 10 \text{ mA cm}^{-2}$ dargestellt. Die Oxidation von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist in Abb. 3.4 (a) die Reduktion selbiger in 3.4 (b) zu sehen. Zu Beginn der Datenaufzeichnung erfolgt für 10 ms eine Messung des Potential-, Strom- und Temperatursignals im Ausgangszustand des elektrochemischen Systems. Zum Zeitpunkt $t = 10 \text{ ms}$ wird ein Strompuls für die Dauer von 10 ms angelegt. Bei $t = 20 \text{ ms}$ endet der Strompuls und die Gegenelektrode wird vom Stromkreis getrennt, so dass kein äußerer Strom fließen kann und sich das offene Zellpotential einstellt.

Nach 500 ms wird wieder auf das, zu Beginn des Experiments eingestellte, Startpotential zurückgeschaltet. Die Datenaufzeichnung erfolgt für eine Sekunde. In einer Pulsserie wird sowohl die Höhe der Pulsamplitude als auch das Vorzeichen variiert, wodurch abwechselnd eine Oxidation oder Reduktion des elektrochemischen Systems stattfindet.

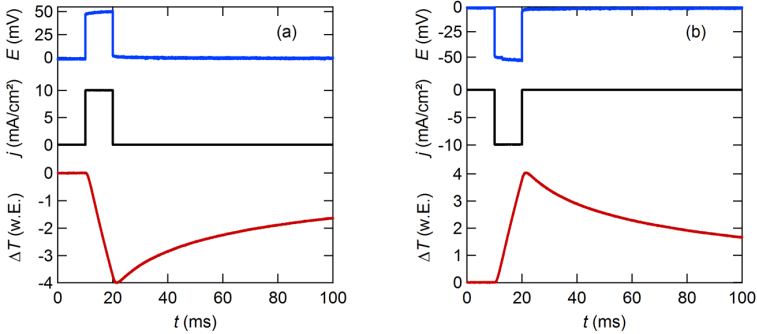


Bild 3.4: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) eines galvanostatischen Pulsexperiments mit (a) $+10 \text{ mA cm}^{-2}$ und (b) -10 mA cm^{-2} Strompulsen in $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung.

Wie von Etzel *et al.* gezeigt, kann die Wärme einer elektrochemischen Reaktion aus der Temperaturänderung am Ende des elektrochemischen Pulses bei $t = 20 \text{ ms}$ bestimmt werden [59]. Mit

$$d\xi = \frac{\delta Q}{z \cdot F} \tag{3.1}$$

und Gl. 2.18 erhält man dann die ladungsnormierte Wärme $\Delta q / \Delta Q$

$$\frac{\Delta q}{\Delta Q} \cdot zF = (T\Delta_R S - Q_{\text{Trans}}) \cdot zF \cdot \eta \cdot \tau \cdot R \cdot dt \tag{3.2}$$

Kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung der Temperaturtransiente wird ein gesondertes Verfahren zur Bestimmung der Wärme einer elektrochemischen Reaktion verwendet, das in Abschnitt 3.3 beschrieben wird. Aus der

Temperaturtransiente in (a) ergibt sich bei einer geflossenen Ladung von $2,01 \cdot 10^{-5} \text{ C}$ eine molare Wärme von $-184613 \text{ w.E. C}^{-1}$ für die Oxidation, sowie $-188592 \text{ w.E. C}^{-1}$ bei einer Pulsladung von $-1,98 \cdot 10^{-5} \text{ C}$ für die Reduktion in willkürlichen Einheiten (w.E.). Das angelegte mittlere Überpotential beträgt ca. 50 mV. Diese schließt allerdings den Spannungsabfall im Elektrolyten mit ein, so dass das tatsächliche Reaktionsüberpotential deutlich kleiner ist. Mit der von Boudeville bestimmten molaren Peltierwärme der Redoxreaktion von $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Gl. 2.3 ergibt sich eine Pulswärme von $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ J}$ für die Reduktion. Wie in Gl. 2.18 bereits gezeigt, kann nach Abschluss der Pulsserie der Quotient aus gemessener Temperaturänderung und geflossener Ladung in jedem einzelnen Puls als molare Wärme gegen das angelegte Überpotential aufgetragen werden.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 3.5 die berechneten molaren Wärmen aus den in Abb. 3.4 gezeigten Strompulsen in rot eingefärbt. Ebenfalls aufgetragen ist der durch den Fehler der Temperaturmessungen bedingte Fehler der molaren Wärmen. Man erkennt, dass bei kleinen Umsätzen der Fehler der Temperaturmessung größer wird. Durch Interpolation der molaren Wärmen für den Grenzfall $\eta = 0$ wird die molare Peltierwärme abgelesen. In dem hier in Abb. 3.5 gezeigten Beispiel beträgt die molare Peltierwärme $-186780 \text{ w.E. C}^{-1}$. Die molare Peltierwärme von $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wurde von Boudeville mit $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ angegeben [56]. Die von Wang *et al.* angegebenen molare Peltierwärme für den gleichen Elektrolyt von $(-41,48 \pm 2,39) \text{ kJ mol}^{-1}$ weicht hiervon ab [66]. Aus den beiden molaren Peltierwärmen von Boudeville und Wang kann nach Bildung des Mittelwerts und aus der Differenz der beiden molaren Peltierwärmen ein relativer Fehler der Kalibrierung von ca. 8 % berechnet werden, was einem absoluten Fehler des Zahlenwerts von ca. 3 kJ mol^{-1} entspricht. Bei einer Wiederholung der Kalibrierung ohne Demontage der elektrochemischen Zelle ergibt sich eine Abweichung der gemessenen molaren Peltierwärme von ca. 0,5 % und damit eine gute Reproduzierbarkeit der ermittelten molaren Peltierwärmen. In einer vorherigen Arbeit in diesem Arbeitskreis wurde bei

der Verwendung einer PVDF-Folie als pyroelektrischer Sensor und einem mit Gold bedampften Saphirplättchen mit einer Dicke von 50 μm eine Reproduzierbarkeit von ca. $0,5 \text{ kJ C}^{-1}$ bei der Kalibrierung mit $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung festgestellt [67].

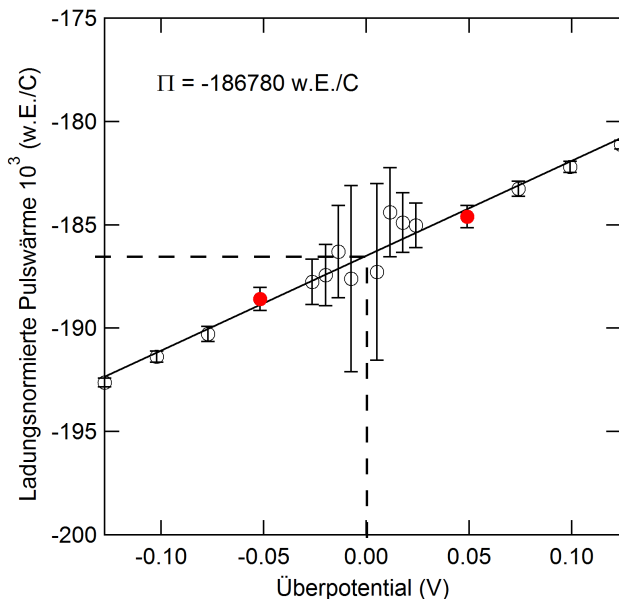


Bild 3.5: Ladungsnormierte Pulswärme einer Serie von galvanostatischen Pulsen in $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aufgetragen gegen das angelegte Überpotential. Die berechneten molaren Wärmen aus den in Abb. 3.4 gezeigten Strompulsen sind rot markiert.

Dies entspricht einer Abweichung der gemessenen molaren Peltierwärme von ca. 1 %. Bei einer Demontage der elektrochemischen Zelle und Austausch der Arbeitselektrode ergaben sich zu einer im vorherigen Experiment durchgeführten Kalibrierung eine Abweichung von ca. 7 %, was der Reproduzierbarkeit von Etzel *et al.* von ca. $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ca. 5 %) entspricht [67].

3.2.1 Zyklische Mikrokalorimetrie

Im vorangegangenen Abschnitt wurde exemplarisch für die Kalibrierung das Vorgehen bei Pulsexperimenten bei konstantem Startpotential, d.h. bei konstantem Oberflächenzustand, beschrieben. Im Gegensatz hierzu kann auch durch Aneinanderreihung von Lade- bzw. Entlade-pulsen der Zustand der Oberfläche (quasi) kontinuierlich verändert werden, was besonders für die Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Vorteil ist. Die vorgestellte Methode erlaubt es, mit Hilfe aneinandergereihter galvanostatischer Strompulse, den gesamten Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung zu durchlaufen, bei gleichzeitiger Aufnahme der molaren Peltierwärme über diesen Potentialbereich.

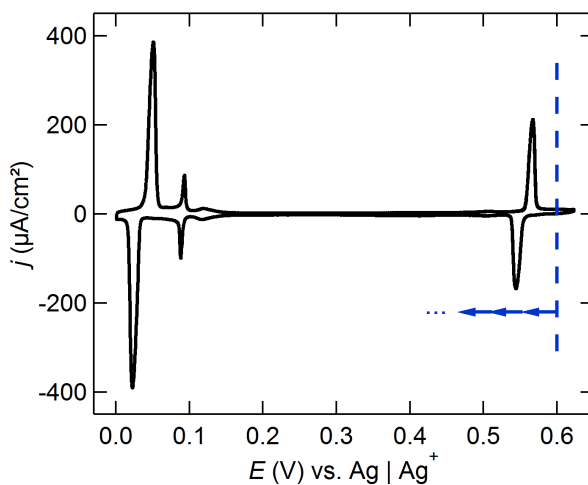


Bild 3.6: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} .

Nach dem Einfüllen des zu untersuchenden Elektrolyten wird auch hier vor Beginn des mikrokalorimetrischen Experiments ein Zyklovoltammogramm

aufgenommen, um einen Überblick über das elektrochemische System zu erhalten. Vor Beginn der Messung wird ein geeignetes Startpotential gewählt und die Anzahl der insgesamt durchzuführenden Strompulse festgelegt. In Abb. 3.6 ist das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung dargestellt. Zur Verdeutlichung wurde das Startpotential als gestrichelte blaue Linie eingezeichnet und exemplarisch die Richtung von drei aufeinanderfolgenden negativen Strompulsen dargestellt. In Abb. 3.7 sind Potential-, Strom- und Temperatur-transiente des ersten und des zweiten galvanostatischen Pulses zu sehen. Beginnend mit dem ersten Strompuls wird ausgehend vom Startpotential von ca. 0,61 V zum Zeitpunkt $t = 10$ ms für die Dauer von 10 ms ein galvanostatischer Strompuls mit einer Amplitude von $-0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ angelegt. Während der Dauer des Strompulses fließen ca. $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$. In dem hier vorgestellten Beispiel findet also die Abscheidung von Ag^+ bei einem Potential von 0,61 V statt. Geht man von reiner Abscheidung von Ag^+ aus, so werden ca. 0,02 ML an Ag abgeschieden, wenn für die Abscheidung einer vollständigen Monolage an Ag (1x1) ein Wert von $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$ angenommen wird. Die Zusammensetzung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt hat sich dadurch verändert. Am Ende des Strompulses bei $t = 20$ ms wird die Gegenelektrode vom Stromkreis getrennt, so dass kein äußerer Strom fließen kann und sich das offene Zellpotential einstellt. Auf Grund der Änderung der Zusammensetzung der Grenzfläche stellt sich, wie in Abb. 3.7 (links) zu sehen, innerhalb der ersten 100 ms ein neues Gleichgewichtspotential ein. Nach 1 s (Gesamtzeit der Datenaufzeichnung eines Pulses) war das neue Gleichgewichtspotential ca. 0,585 V. Ausgehend von diesem Gleichgewichtspotential wird ein weiterer 10 ms langer Strompuls mit einer Amplitude von -4 mA cm^{-2} angelegt. Die elektrochemische Zelle befindet sich zwischen den einzelnen Strompulsen immer im offenen Zellpotential, so dass sich nach Anlegen des Strompulses das neue Gleichgewichtspotential der elektrochemischen Grenzfläche einstellt. Verwendet man also kleine Strompulse, können kleinste Bedeckungsänderungen im Bereich weniger Prozent einer

Monolage realisiert werden. Mit jedem nachfolgenden Puls erfolgt somit eine weitere Änderung des Oberflächenzustands und damit auch des zugehörigen Gleichgewichtspotentials und man durchläuft mit mehreren hintereinander angelegten Strompulsen einen Potentialbereich bei gleichzeitiger Aufnahme der Temperaturänderung des elektrochemischen Systems. Aus den so gewonnenen Daten kann, aus der Temperaturänderung am Ende des galvanostatischen Puls bei $t = 20$ ms und der während des Puls geflossenen Ladung, die molare Wärme berechnet werden.

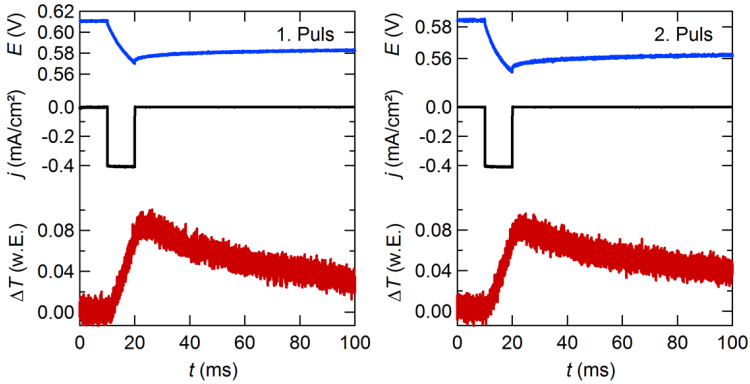


Bild 3.7: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) zweier aufeinanderfolgender Strompulse mit einer Amplitude von $-0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Referenzelektrode: Ag.

Das durch den Galvanostaten, zum Erreichen der Stromamplitude, angelegte Überpotential beträgt 25 mV für den ersten Puls und 20 mV für den zweiten dargestellten Puls. Durch die geringe Änderung des Gleichgewichtspotentials ergeben sich nur geringe Beiträge der irreversiblen Wärme zur molaren Peltierwärme von meist deutlich weniger als 1 kJ mol^{-1} . Um den Anteil der irreversiblen Wärme an der insgesamt ausgetauschten Wärme zu bestimmen, werden sowohl negative galvanostatische Pulse, wie hier gezeigt, als auch positive galvanostatische Pulse angelegt. Im Beispiel wird nach Durchlaufen des Potentialbereichs von 0,6 V bis 0 V mit negativen Strompulsen das Expe-

riment mit positiven Strompulsen, beginnend bei einem Potential das leicht positiv der Ag-Volumenabscheidung liegt, wiederholt. Man durchläuft somit wiederum den Potentialbereich, dieses Mal in positiver Richtung. Da die irreversible Wärme in der in dieser Arbeit verwendeten Vorzeichenkonvention immer positiv ist, wird in den in Abb. 3.7 dargestellten Temperaturtransienten die gemessene Wärme sowohl den Anteil der molaren Wärme der elektrochemischen Reaktion als auch den Anteil der, durch das Überpotential verursachten, irreversible Wärme beinhalten. Im umgekehrten Fall wird bei positiven Strompulsen die in den Temperaturtransienten registrierte „Kälte“ durch die irreversible Wärme teilweise kompensiert. Die Streuung der molaren Wärmen gibt die Größenordnung der irreversiblen Wärme sowie den experimentellen Messfehler der Wärmemessung an. In Abb. 3.8 sind die mit aufeinanderfolgenden Strompulsen (negative Strompulse: blaue Dreiecke, positive Strompulse: rote Dreiecke) gemessenen molaren Peltierwärmen einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung zu sehen. Die molaren Peltierwärmen wurden dabei gegen das individuelle Startpotential jedes einzelnen galvanostatischen Pulses aufgetragen. Zur Orientierung ist auch das CV aus Abb. 3.6 reproduziert. Aus den galvanostatischen Pulsen kann direkt die differentielle Kapazität berechnet werden. Dabei wird die Potentialdifferenz aus den Potentialen am Ende zweier aufeinanderfolgender Pulse gebildet. Aus zwei solchen Potentialdifferenzen erfolgt anschließend eine Mittelung und es kann mit der während der vier Pulse geflossenen Ladung ΔQ die differentielle Kapazität $\Delta Q / \Delta U = C$ berechnet werden. Im Abschnitt 5.3 sind für die Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) mehrere solcher differentieller Kapazitätsgraphen zu finden. Mit Hilfe der differentiellen Kapazität lassen sich die Potentialbereiche identifizieren, in denen der elektrochemische Umsatz zunimmt und damit die Potentialdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden galvanostatischen Pulsen abnimmt. Ein weiterer Vorteil ist die deutlich langsamere Potentialänderung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen im Gegensatz zur Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} bei der Aufnahme

eines Zyklovoltammogramms. Der gesamte Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung von ca. 0,6 V, wie in Abb. 3.6 zu sehen, wird bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} in ca. 12 s durchlaufen. Im Vergleich hierzu werden für das Durchlaufen des gesamten Potentialbereichs der Unterpotentialabscheidung in der Regel ca. 100 aufeinanderfolgende galvanostatischen Pulse benötigt, wodurch sich eine Gesamtdauer von ca. 120 s ergibt. Die im Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung stattfindende Umstrukturierung der Oberfläche hat somit genügend Zeit, damit sich das neue Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche einstellen kann und somit die molare Peltierwärme für jeden individuellen galvanostatischen Puls aus dem Gleichgewichtszustand der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode heraus gemessen wird.

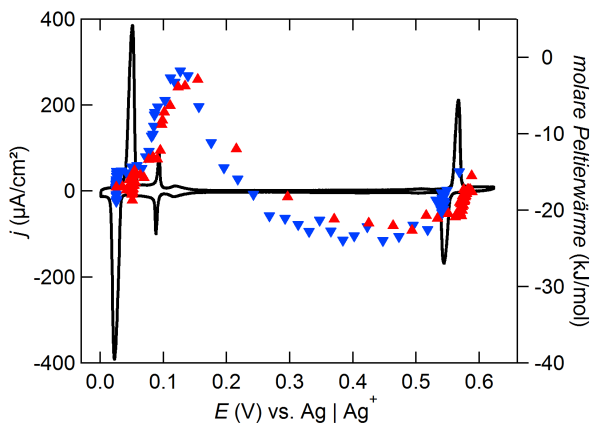


Bild 3.8: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse) und rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke gekennzeichnet.

Weiterhin sind in Abb. 3.8 Abweichung der mit positiven und negativen Pulsen gemessenen molaren Peltierwärme im Potentialbereich von 0,4 V bis

0,2 V zu sehen. In diesem Potentialbereich ist der elektrochemische Umsatz klein, wie auch im Zyklovoltammogramm zu erkennen ist. Die Abweichungen der molaren Peltierwärme in diesem Potentialbereich können auf die Irreversibilität der UPD hindeuten, die zum Einen durch langsame elektrochemische Ladungsübertragung und zum Anderen durch verzögerte Strukturierungsprozesse an der Elektrodenoberfläche zu erklären ist. Mit Hilfe der hier vorgestellten Methode ist es also möglich, mit Hilfe aneinandergereihter galvanostatischer Strompulse einen vorgegebenen Potentialbereich zu durchlaufen, bei gleichzeitiger Aufnahme der molaren Peltierwärme. Über die Bestimmung der differentiellen Kapazität können Potentialbereiche identifiziert werden, in denen der elektrochemische Umsatz ansteigt. Die Methode bietet die Möglichkeit unabhängig von der Aufnahme des Zyklovoltammogramms die einzelnen Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung zu bestimmen.

3.3 Bestimmung des Wärmeflusses

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits die Aufnahme von Temperaturtransienten in elektrochemischen Reaktionen und die daraus abgeleitete molare Peltierwärme behandelt. Durch die im Beispiel der Kalibrierung schnell ablaufende Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche geschieht der Wärmeeintrag praktisch ausschließlich während des Strompulses. Die Wärme kann aus der Temperaturänderung am Ende des elektrochemischen Pulses bestimmt werden. Bei langsamen elektrochemischen Reaktionen kann es hingegen, wie sich während der Untersuchungen gezeigt hat, auch bei idealem Verhalten des Elektroden-Sensor-Aufbaus zu einer zeitlichen Verzögerung der Minima oder Maxima der Temperaturtransiente, auf Grund langsam ablaufender elektrochemischer Reaktionen, kommen. In Abbildung 3.9 ist links die Temperaturtransiente sowie der Verlauf des Potentials und des Stroms bei der Auflösung von Cu von einer zuvor abgeschiedenen ca. 1000 ML dicken Cu-Schicht zu sehen. Zu Beginn des Experiments befin-

det sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht. Zum Zeitpunkt $t = 10\text{ ms}$ wird ein 10 ms langer positiver Potentialpuls mit einer Amplitude von 60 mV angelegt. Die Stromtransiente zeigt dabei in der ersten Millisekunde die Ladung der Doppelschicht und die anschließende Auflösung von Cu. Am Ende des Potentialsprungs bei $t = 20\text{ ms}$ wird die elektrochemische Zelle auf das offene Zellpotential umgeschaltet und der Stromfluss unterbrochen. Das Potential relaxiert anschließend im Verlauf der nächsten 100 ms auf das Gleichgewichtspotential von Cu/Cu^{2+} zurück. Die Temperaturtransiente steigt mit einer Verzögerung von 1 ms nach Anlegen des Potentialsprungs an und erreicht ihr Maximum bei $t = 23\text{ ms}$. Anschließend verringert sich die Temperatur durch den Wärmefluss in den Elektrolyten und erreicht nach ca. 300 ms die Gleichgewichtstemperatur. In Abbildung 3.9 rechts ist die Temperaturantwort eines 10 ms langen Laserpulses (405 nm) mit konstanter Leistung als Vergleich zum Temperaturverlauf der elektrochemischen Reaktion dargestellt.

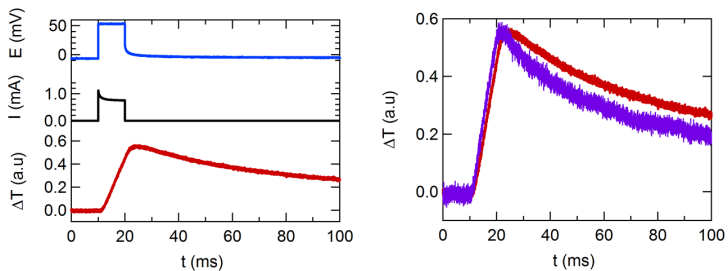


Bild 3.9: Links: Potential-, Strom- und Temperaturtransiente während der Auflösung von Cu aus einer 1000 Monolage dicken Cu-Schicht in einer 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung. Rechts: Temperaturtransiente (rot) der Cu-Auflösung und Temperaturtransiente (magenta) eines 10 ms langen Laserpulses mit konstanter Leistung.

Es zeigt sich, dass beide Temperaturtransienten zum gleichen Zeitpunkt starten, der Verlauf der elektrochemischen Temperaturtransiente sich aber innerhalb der Potentialpulsdauer immer weiter verzögert. Des Weiteren ist

zu beobachten, dass der Wärmefluss nach Ende der elektrochemischen Reaktion ($t = 20\text{ ms}$) im Falle der Kupferauflösung nicht dem idealen Verhalten des Laserpuls entspricht. Im Allgemeinen kann die Wärmeleitfähigkeit als lineare partielle Differenzialgleichung betrachtet werden. Hieraus ergibt sich direkt, dass die Temperaturantwort unterschiedlicher Wärmequellen mit unterschiedlichem zeitlichem Verhalten zu einer integralen Transiente addiert werden können. Im umgekehrten Fall kann die experimentell bestimmte Temperaturantwort als eine Überlagerung von Temperaturtransienten betrachtet werden. Es ist somit möglich mit Hilfe eines definierten Wärmetransienten eines gemessenen Temperaturverhaltens den Wärmefluss über den Verlauf der elektrochemischen Reaktion zu bestimmen. Um solche definierten Wärmetransienten zu erhalten, wird am Ende eines Experiments der Elektrolyt entnommen und die elektrochemische Zelle mit Wasser befüllt. Hierdurch wird ein mit dem Experiment vergleichbares thermisches Verhalten des Sensor-Elektroden-Aufbaus gewährleistet. Anschließend wird die Oberfläche der Arbeitselektrode mit einem 2 ms langen Laserpuls mit konstanter Leistung bestrahlt (405 nm, CS4050205M, Laser Components). Um eine gleichmäßige Ausleuchtung der aktiven Elektrodenoberfläche zu gewährleisten wurde der Laserstrahl mit Hilfe einer Konkavlinse zuerst aufgeweitet und anschließend mit einer einstellbaren Iris wieder auf die Größe der aktiven Elektrodenoberfläche kollimiert. Der Vorteil eines blauen Lasers ist die geringe Reflektivität der Goldoberfläche von ca. 40 % und die geringe Absorption der Strahlung in Wasser.

Um den zeitlichen Verlauf des Wärmeflusses der elektrochemischen Reaktion zu bestimmen, wird folgender Ansatz gewählt:

$$\text{Signal}(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot P(t - \Delta t \cdot i) \quad . \quad (3.3)$$

Mehrere zeitlich aufeinanderfolgende Laserpulse (P) mit einer Pulsdauer von Δt (in der Regel 2 ms) werden so überlagert, dass die daraus resultierende Temperaturtransiente der Temperaturtransiente der elektrochemischen Reaktion entspricht. Die Anpassung erfolgt dabei durch Veränderung der einzelnen Amplituden der Laserpulse (a_i) über das zuvor festgelegte Zeitintervall von (t_0) bis (t_i) und verwendet dafür n Laserpulse. Die einzelnen Amplituden (a_i) der 2 ms langen Laserpulse entsprechen dem Wärmefluss der elektrochemischen Reaktion zum jeweiligen Zeitpunkt t_i in willkürlichen Einheiten. Um die Wärme eines 2 ms langen Laserpulses quantitativ zu bestimmen wird eine Anpassung der Temperaturtransienten der Kalibrierung (0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung) vorgenommen. Für jede Temperaturtransiente ergibt sich eine Summe der Einzelamplituden (a_i) der 2 ms langen Laserpulse, die gerade der Wärme der elektrochemischen Reaktion entspricht. Der Quotient aus der Summe der Einzelamplituden der 2 ms langen Laserpulse und der geflossenen Ladung in jedem einzelnen angepassten Puls kann als molare Wärme gegen das angelegte Überpotential aufgetragen werden. Durch Interpolation auf ein Überpotential von $\eta = 0$ ergibt sich die molare Peltierwärme in w.E. C^{-1} , die gerade der molaren Peltierwärme der Kalibrierung von $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht. In Gl. 3.4 ist dieser Zusammenhang mathematisch dargestellt.

$$\frac{\sum_{i=1}^n a_i}{Q} \cdot C = \Pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \quad (3.4)$$

Hierbei entspricht C dem Kalibrierfaktor in w.E. mol C^{-1} , $\Pi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ der molaren Peltierwärme der Kalibrierung von $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\sum_{i=1}^n a_i / Q$ der molaren Wärme in w.E. C^{-1} . Somit lässt sich die Wärme eines 2 ms langen Laserpulses bestimmen. Normiert man diese Wärme eines 2 ms langen Laserpulses auf 1 s so erhält man den Wärmefluss in J s^{-1} . Ein Vorteil dieser Datenauswertung ist, dass eine Verzögerung des Wärmeflusses auf Grund einer schlechten Wärmeleitfähigkeit des Sensor-Elektroden-Aufbaus korrigiert wird, solange sich die Verzögerung der Temperaturtransiente im Bereich von

weniger als ca. 10 ms bewegt. Eine Verzögerung der elektrochemisch induzierten Temperaturtransiente auf Grund einer schlechten Wärmeleitfähigkeit des Sensor-Elektroden-Aufbaus würde sich auch in den für die Anpassung verwendeten 2 ms langen Laserpulsen wieder finden. Als Beispiel ist in Abb. 3.10 der, aus der Temperaturtransiente in Abb. 3.9, berechnete Wärmefluss (rote Kreise) der Cu-Auflösung in einer 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung dargestellt. Ebenso ist die elektrochemische Temperaturtransiente (rote Linie) und die aus der Anpassung der Temperaturtransiente (schwarze Linie) der zeitlich aufeinanderfolgende 2 ms langen Laserpulse zu sehen. Das Maximum der Temperaturtransiente liegt deutlich nach den Ende des Strompulses. Trotzdem, erreicht wie aus den Daten des Wärmeflusses zu erkennen ist, der Wärmefluss bei $t = 20$ ms sein Maximum. Also gerade zu dem Zeitpunkt, an dem die Gegenelektrode vom Stromkreis getrennt und sich das offene Zellpotential einstellt.

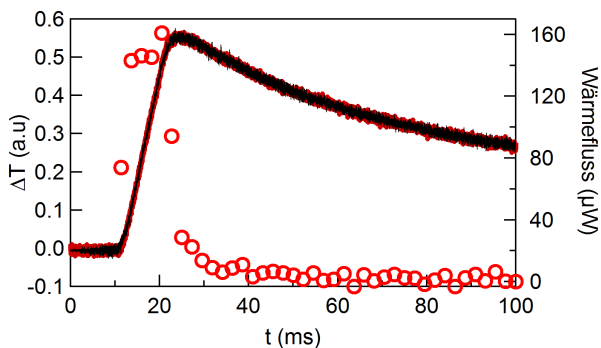


Bild 3.10: Auf die in Abb. 3.9 gezeigten Temperaturtransiente (rote Linie) der Cu-Auflösung angepasste Temperaturtransiente (schwarze Linie) aus 40 aufeinanderfolgenden 2 ms langen Laserpulsen mit veränderlicher Amplitude. Wärmefluss (rote Kreise) der einzelnen 2 ms langen Laserpulse.

Innerhalb der nächsten 10 ms ist ein merklicher Wärmefluss zu erkennen. Folglich muss es ohne äußeren Stromfluss zu einer Wärmeentwicklung und damit zu einer elektrochemischen Reaktion kommen, deren Reaktionsgeschwindigkeit kleiner sein muss als die Reaktionsgeschwindigkeit der Cu^{2+} -Abscheidung. Für die weitere Diskussion sei hier auf Abschnitt 5.6 verwiesen. Die Auswertung des Wärmeflusses einer elektrochemischen Reaktion bietet somit die Möglichkeit auch verzögerte Wärmeeinträge zu identifizieren und die insgesamt in das System geflossene Wärme zu messen.

4 Die Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111)

Eine der formal einfachsten Unterpotentialabscheidungen auf Fremdmetal-substraten stellt die UPD von Ag auf Au(111) in sulfathaltigen Lösungen dar. Im Allgemeinen beobachtet man in einem CV drei negative Stromspitzen C1, C2 und C3, die durch die Adsorption der einfach positiv geladenen Metallionen hervorgerufen werden (vgl. Abb 4.1). Die hierbei auftretende starke Interaktion zwischen dem Metall und dem Substrat, der geringe Unterschied der Gitterkonstanten, sowie der Umstand, dass die beobachteten Ionentransferreaktionen eines einwertigen Kations vollständig reversibel sind, wurde bereits in den 90er Jahren mit verschiedensten Methoden umfassend untersucht [16, 68, 69]. Das in Abbildung 4.1 gezeigte CV wurde auf einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen. Die einzelnen Bereiche der Unterpotentialabscheidung werden in dieser Arbeit mit UPD I, UPD II und UPD III abgekürzt. Die im Potentialbereich von 600 mV bis 50 mV während der Abscheidung geflossene Ladung betrug $-200 \mu\text{C cm}^{-2}$, sowie $-215 \mu\text{C cm}^{-2}$ zwischen 50 mV und 2 mV (UPD III). Für die Abscheidung einer vollständigen, (1×1) strukturierten Monolage an Ag wird in der Literatur $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$ angegeben, womit die aus dem CV in Abb. 4.1 entnommene Ladung sehr gut übereinstimmt [70]. Vergleicht man das CV mit Daten aus der Literatur, so fällt auf, dass die einzelnen Stromspitzen auf Au(111)-Einkristallelektroden schmaler und ausgeprägter sind als auf den in dieser Arbeit verwendeten (111) strukturierten Goldfilmen, was auf die Größe der einzelnen (111)-Terrassen und ihrer Orientierung zueinander

zurückzuführen ist [29]. Bei einem Potential von ca. 600 mV, also positiv von der Ag-UPD wurde mit Hilfe von STM-Aufnahmen (engl. scanning tunneling microscopy) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur gemessen, die aus einer auf Au adsorbierten Schicht von Sulfat und Hydrogensulfat besteht [71]. Shi et.al bestimmten für die Sulfatbedeckung bei Potentialen positiv von C1 0,2 ML [72]. Die in Abb. 4.1 während UPD I bei 0,520 V (C1) geflossene Ladung beträgt $-95 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Silberbedeckung von 0,44 ML entspricht und mit den Daten von Esplandiu *et al.* übereinstimmt [29]. In STM-Aufnahmen wurde bei Potentialen leicht negativ von der UPD I bei 500 mV eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur des abgeschiedenen Ag festgestellt [12–14]. Mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von -50 mV s^{-1} findet man im Bereich zwischen 0,5 V bis 0,15 V einen ausgeprägten Doppelschichtbereich mit einer geflossenen Ladung von ca. $-50 \mu\text{C cm}^{-2}$, bevor bei einem Potential von 0,125 V die UPD II beginnt. Mit Durchlaufen dieser zweiten Stromspitze wurde eine vollständige Monolage Ag (1x1) abgeschieden (ca. $-200 \mu\text{C cm}^{-2}$ in Abb. 4.1), wobei angenommen wird, dass über den gesamten Potentialverlauf zwischen UPD I und UPD III die Silberbedeckung stetig zunimmt, wie QCM-Messungen und STM-Aufnahmen vermuten lassen [20, 29]. Der Strompeak C3 (UPD III) bei 0,024 V stellt die Komplettierung einer zweiten Monolage an Ag dar [21, 28, 73]. Startet man bei einem Potential von ca. 0,002 V den anodischen Potentialvorschub, so ist zu erkennen, dass die Auflösung der UPD III zu leicht positiven Potentialen hin verschoben ist. Im weiteren Verlauf sind anodischer und kathodischer Strom symmetrisch, was die Reversibilität der UPD von Ag in diesem Potentialbereich bestätigt. Bei wiederholter zyklischer Variation des Potentials im Bereich der UPD sowie beim Abscheiden und anschließendem Auflösen von Ag bei der Volumenabscheidung waren in Arbeiten von Rooryck *et al.* bereits Veränderungen im Verlauf des Stroms im Bereich der UPD festgestellt worden. Sie führen dies auf eine aufgeraute Au-Oberfläche zurück, die durch Eindringen von Ag zu einer Ag-Au-Legierung wird. Dabei sind zum einen die Anzahl an Fehlstellen auf einer strukturierten Au(111)-Oberfläche zu

berücksichtigen, zum anderen kann der Prozess der Legierung nicht mehr rückgängig gemacht werden und hängt sowohl von der Konzentration an Ag^+ , der Geschwindigkeitskonstanten, mit der die Au-Oberflächenatome einen Platzwechsel mit abgeschiedenen Ag-Atomen vollziehen und der Geschwindigkeitskonstanten, mit der die Au-Oberfläche selbst ausheilen kann, ab [28].

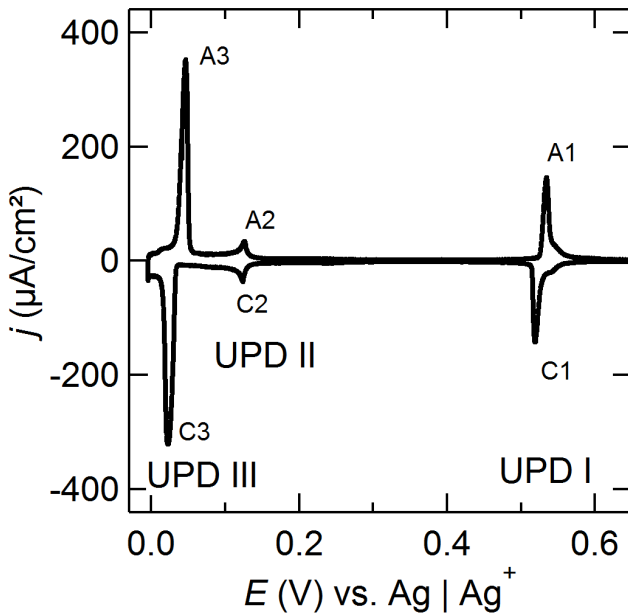


Bild 4.1: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM $\text{Ag}_2\text{SO}_4/0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} .

Bei näherem Vergleich der Literatur fällt auf, dass die einzelnen Forschungsgruppen die Adsorption von Anionen und ihren Beitrag zur Silberbedeckung unterschiedlich interpretieren. Aus STM-Messungen schließen Esplandiu *et al.*, dass im Bereich der UPD I (vgl. Abb. 4.1) in einer $1 \text{ mmol Ag}_2\text{SO}_4/$

0,1 mol H_2SO_4 -Lösung die Abscheidung von Ag an Fehlstellen der Oberfläche beginnt und sich über den Potentialbereich der Doppelschicht die beobachtete Struktur zunehmend hin zu einer dichter gepackten hexagonalen Struktur verändert [29]. Die Ladungsbilanz im Bereich der UPD I unterstützt die Vermutung einer (3×3) Struktur und sie folgern daraus, dass die Adsorption von Anionen nicht zum gemessenen Strom beiträgt. Auch war es für sie im Bereich der UPD II nicht möglich, eine STM-Aufnahme mit atomarer Auflösung zu erstellen. Sie diskutieren in ihrem Übersichtsartikel die Koadsorption von Anionen und Ag^+ im Potentialbereich von C2 (UPD II) [29]. EQCM-Messungen von Uchida *et al.* [20] und Elektrosorptionsvalenzmessungen von Garcia *et al.* [15] zeigen dagegen keine Änderungen der Anionenbedeckung. Durch Kombination von AFM- (engl. atomic force microscopy), LEED- (engl. Low Energy Electron Diffraction), AES- (engl. Auger electron spectroscopy) und CEELS-Messungen (engl. Core Electron Energy Loss Spectroscopy) folgerten Mrozek *et al.* dass ein signifikanter Teil an Anionen in das Ag-Gitter mit eingebaut wird und die Struktur dieses Gitters sich in Abhängigkeit vom angelegten Potentials ändert [14, 74]. Zu einem ähnlichen Schluss kommen Chen *et al.* mit umfangreichen AFM-Messungen in Lösungen mit unterschiedlichen Anionenspezies. Die Autoren gehen davon aus, dass in sulfathaltiger Lösung im Bereich von C1 Hydrogensulfat an der (3×3) -Struktur beteiligt ist und diese signifikant stabilisiert. Die Silberbedeckung beträgt bei einem Potential von 0,45 V 0,65 ML. Hierbei wurde unter anderem festgestellt, dass, abhängig von der Größe des Anions, sich die Struktur der abgeschiedenen Ag-Atome ändert. Diese Änderung kann auf die Abstoßungskräfte zwischen koadsorbierten Anionen und den Ag-Atomen zurückgeführt werden und sie merken an, dass Strukturbestimmungen, die nur auf der Ladungsbilanz beruhen, voraussichtlich falsch sind. Sie kommen außerdem zu dem Schluss, dass weitere Erkenntnisse zur Unterpotentialabscheidung von Ag auf Au(111) nicht allein auf AFM- und STM-Messungen beruhen können, sondern durch umfangreiche coulometrische, spektroskopische und radiochemische Messungen erweitert

werden sollten [12]. Nach dem Vergleich der Literatur zeigt sich, dass gerade zu Beginn der Forschungsarbeiten zur Unterpotentialabscheidung von Ag auf Au(111) in einigen Veröffentlichungen nicht der gesamte Potentialbereich der UPD bis zur Volumenabscheidung vermessen wurde und somit oft Rückschlüsse gezogen wurden, die aus heutiger Sicht zumindest fraglich erscheinen. Abschließend bleibt festzustellen, dass die von Esplandiu *et al.* angeführten Argumente, die sich auf die Ladungsbilanz und STM-Messungen stützen, zum einen die schlüssigste Erklärung für die Adsorption von Anionen im Bereich der UPD liefern und zum anderen auch die offenen Fragen gerade im Bereich der UPD II adressieren [29].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mikrokalorimetrische Experimente durchgeführt, die folgende Fragestellungen beantworten sollen:

- Wie verändert sich die Bedeckung von Ag im Bereich der UPD in Abhängigkeit vom Potential?
- Kann eine Beteiligung von Anionen während der Abscheidung von Ag^+ im Bereich der UPD nachgewiesen werden?
- Wird der Abscheidungsprozess im Bereich der UPD von der Anionenspezies (Sulfat, Hydrogensulfat oder Perchlorat) beeinflusst?

Um den Einfluss der beiden Sulfatspezies (Sulfat und Hydrogensulfat) zu untersuchen, wurde zusätzlich zur 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung, in der HSO_4^- die vorherrschende Sulfatspezies ist, eine weitere Lösung mit 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 verwendet. In dieser Lösung ist das vorherrschende Anion SO_4^{2-} . Zusätzlich wird eine 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung eingesetzt, um den Einfluss von Perchlorat als weiteres, einfach negativ geladenes Anion auf den Abscheidungsprozess im Bereich der UPD zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Studie sind in verkürzter Form zum Teil in [75] veröffentlicht.

4.1 Experimentelles

Als Arbeitselektrode kam ein 200 nm dicker, (111) strukturierter Goldfilm zum Einsatz, der ohne Cr-Haftschrift auf ein 50 μm dickes Saphirplättchen aufgedampft wurde. Zur Vermeidung einer Deformation des Sensors wurde zwischen Arbeitselektrode und Sensor ein weiteres 50 μm dickes Saphirplättchen gelegt [58]. Durch Verwendung eines speziell entwickelten LiTaO₃-Sensors soll die Bestimmung der molaren Peltierwärmern im Bereich zwischen UPD I und UPD II ermöglicht werden. Als Elektrolyte wurden 5 mM Ag⁺-Lösungen verwendet, die entweder mit ClO₄⁻ oder SO₄²⁻ / HSO₄⁻ angesetzt wurden.

Elektrolyt	Ionenkonzentration molL ⁻¹
A: 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	[Ag ⁺] = 5 · 10 ⁻³ [H ⁺] = 0,12 [SO ₄ ²⁻] = 0,023 [HSO ₄ ⁻] = 0,077
B: 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M K ₂ SO ₄ / 1 mM H ₂ SO ₄	[Ag ⁺] = 5 · 10 ⁻³ [K ⁺] = 0,2 [H ⁺] = 2 · 10 ⁻⁴ [SO ₄ ²⁻] = 0,099 [HSO ₄ ⁻] = 1,8 · 10 ⁻³
C: 5 mM AgClO ₄ / 0,1 M HClO ₄	[Ag ⁺] = 5 · 10 ⁻³ [H ⁺] = 0,1 [ClO ₄ ⁻] = 0,1

Tabelle 4.1: Ionenkonzentration der in dieser Arbeit verwendeten Ag⁺-Lösungen. Zur Berechnung wurde eine ideale Lösung angenommen und die Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation der einzelnen Säuren verwendet [65, 76].

In Tabelle 4.1 sind die Ionenkonzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyte gezeigt. Zur Berechnung der Sulfat- und Hydrogensulfatkonzentration in 0,1 M H_2SO_4 wurde der Dissoziationsgrad wie von Lindstrom *et al.* angegeben verwendet und von einer idealen Lösung ausgegangen [76]. In Lösung B wird unter Voraussetzung einer idealen Lösung für die Dissoziation von H_2SO_4 eine Gleichgewichtskonstante von $K = 100 \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ und für die Dissoziation von Hydrogensulfat eine von $K = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ verwendet [65]. Die in Lösung C verwendete Perchlorsäure wird als vollständig dissoziiert angenommen. Vor Beginn des Experiments wurde die Lösung *ex-situ* mit Argon Gas (99,999 %) entlüftet und anschließend in die mit Argon gespülte elektrochemische Zelle überführt, um eine möglichst sauerstofffreie Lösung zu erhalten. Die Kalibrierung der experimentell gewonnenen Daten wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben am Ende des Experiments mit einer 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung durchgeführt.

4.2 Ergebnisse

In einem ersten kalorimetrischen Experiment wurden Potentialpulsexperimente im Bereich der UPD I und UPD III durchgeführt. Hierzu wurde mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von -10 mV s^{-1} , ab einem Startpotential von ca. 0,6 V, das Potential verringert, bis der kathodische Strom im jeweiligen UPD Bereich das Maximum erreicht. Ausgehend von diesem Potential wurden Potentialpulse mit variierender Amplitude durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch aus jeweils einem Experiment die molaren Wärmen gegen das angelegte Überpotential für die Lösungen A (2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4), B (2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4) und C (5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4) dargestellt. Die in Kapitel 2 eingeführte ladungsnormierte Wärme wird in kJ mol^{-1} angegeben, wobei sich mol auf 1 mol e^- bezieht (vgl. hierzu Gl. 3.2). Zusätzlich ist die molare Wärme für die Volumenabscheidung von Ag aufgetragen. Für die Bestimmung der molaren Wärme der Volumenabscheidung von Ag wurde

am Ende des Experiments ein ca. 200 ML dicker Ag-Film abgeschieden und das Potential anschließend auf das OCP gestellt, bevor mit der Durchführung der Pulsexperimente begonnen wurde. Es zeigt sich, dass für negative Überpotentiale, also für die Abscheidung von Ag, sowohl im Bereich der UPD als auch bei der Volumenabscheidung eine Erwärmung der Elektrode stattfindet. Im umgekehrten Fall, bei positiven Überpotentialen, findet eine Abkühlung statt. Die genaue Bedeutung der Erwärmung der Elektrode, die einem Entropieverlust entspricht, wird zusammen mit den theoretisch zu erwartenden molaren Peltierwärmern für die Volumenabscheidung von Ag zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Abschnitt nochmals aufgegriffen. Durch Interpolation der ermittelten molaren Wärmen auf eine Potentialpulsamplitude von Null wurde die molare Peltierwärme bestimmt. Innerhalb eines Experiments wurden jeweils ca. 60 Potentialpulse mit unterschiedlicher Amplitude durchgeführt, um die molare Peltierwärme für UPD I, UPD II und die Volumenabscheidung zu bestimmen. Berücksichtigt man die Ungenauigkeit der einzelnen Temperaturmessungen, die bei kleinen Umsätzen größer wird, so beträgt der Fehler der molaren Peltierwärme nach der Interpolation der Messdaten ca. $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die in Tabelle 4.2 angegebenen molaren Peltierwärmern für Lösung A wurden während drei Experimenten mit insgesamt elf Potentialpulsserien, für Lösung B während vier Experimenten mit insgesamt elf Potentialpulsserien und für Lösung C während drei Experimenten mit insgesamt 18 Potentialpulsserien bestimmt. Die Fehlerangabe entspricht der Standardabweichung der über alle Experimente gemittelten Werte. Der größte Fehler tritt bei der Bestimmung der UPD I in den sulfathaltigen Lösungen auf. Dies lässt sich auf den engen Potentialbereich der UPD I zurückführen. Wie weiter oben bereits beschrieben, wird vor der Bestimmung das Potential langsam bis in den Bereich der UPD gesenkt, bis das gewünschte Startpotential zur Durchführung der Pulsexperimente erreicht ist. Es zeigte sich, dass die molare Peltierwärme empfindlich vom Stadium der UPD I, also der zuvor abgeschiedenen Menge an Ag, abhängt.

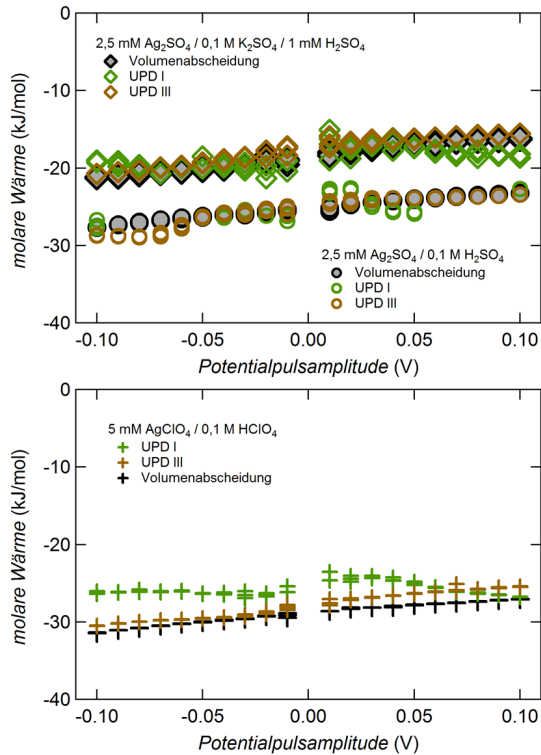


Bild 4.2: Molare Wärmen aufgetragen gegen das angelegte Überpotential für die verschiedenen Stadien der UPD von Ag auf einem (111) strukturierten Goldfilm sowie die Volumenabscheidung von Ag auf einem zuvor abgeschiedenen 200 ML dicken Ag-Film. Kreise: 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung. Rauten: 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung. Kreuze: 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung.

Im Bereich der UPD I schwankt die molare Peltierwärme um ca. $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, abhängig davon, ob man sich am Anfang oder am Ende der UPD I Abscheidung befindet. Innerhalb eines Experiments wurden meist drei Messungen der molaren Peltierwärme im Bereich der UPD I durchgeführt. Zwei der Bestimmungen wurden dabei direkt nacheinander bei gleicher Menge an abgeschiedenem Ag durchgeführt. Die Differenz der so bestimmten molaren

Peltierwärmen lag im Bereich von ca. $\pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und war somit kleiner als der Fehler aufgrund der Temperaturmessung. Anschließend wurde das Potential wieder auf das Startpotential von ca. 0,6 V gestellt, eine zweite Abscheidung durchgeführt und daraus ein drittes Mal die molare Peltierwärme bestimmt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gleiche Menge an Ag wie bei den zuvor ermittelten molaren Peltierwärmen abgeschieden wurde. Die Differenz zwischen dieser molaren Peltierwärme und den zuvor bestimmten molaren Peltierwärmen lag meist zwischen $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. In perchlorathaltiger Lösung ist der Fehler im Bereich der UPD I geringer als für die beiden sulfatspezieshaltigen Lösungen A und B. Eigentlich würde man erwarten, dass der Fehler der molaren Wärme im Bereich der UPD I in perchlorathaltiger Lösung wegen der geringeren Abscheidungs geschwindigkeit größer ist als in sulfatspezieshaltigen Lösungen. Darauf deutet auch die wenig ausgeprägte Stromspitze in diesem Potentialbereich hin. Lipkowski *et al.* haben bereits bei der Bestimmung der Gibbs-Isothermen von Cu^{2+} in $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ auf eine langsame Abscheidungsreaktion von Metallen in perchlorathaltigen Lösungen hingewiesen.

	Π (UPD I)	Π (UPD III)	Π (Vol.)
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
Lsg. A	$-24,8 \pm 1,17$	$-25,2 \pm 0,2$	$-24,6 \pm 0,8$
Lsg. B	$-19,2 \pm 1,5$	$-17,9 \pm 0,2$	$-18,7 \pm 0,7$
Lsg. C	$-25,7 \pm 0,6$	$-27,6 \pm 0,5$	$-28,7 \pm 0,7$

Tabelle 4.2: Molare Peltierwärmen der einzelnen Stadien der Ag-Abscheidung.

Wie bereits erwähnt hängt die molare Peltierwärme empfindlich vom Stadium der UPD I ab, weshalb die abgeschiedene Menge an Ag in allen drei Messungen zur Bestimmung der molaren Peltierwärme in perchlorathaltiger Lösung vermutlich beinahe gleich war, wohingegen in sulfatspezieshaltigen

Lösungen die Abweichung größer gewesen sein könnte. Die in Tab. 4.2 angegebenen molaren Peltierwärmern für UPD I, UPD III und die Volumenabscheidung sind in den jeweiligen Lösungen beinahe gleich. Daraus lässt sich direkt schließen, dass auch die Reaktionsentropien in allen drei Bereichen gleich sein müssen. Da bei der Ag-Volumenabscheidung nur der Prozess ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(ad)$) die molare Peltierwärme bestimmt, muss in den Bereichen der UPD I und UPD II bei gleicher Peltierwärme auch derselbe Prozesse stattfinden. Eine Koadsorption von Anionen an der Position der Stromspitze im Bereich der UPD I und UPD III kann somit ausgeschlossen werden.

In einem ersten Schritt sollen die theoretisch zu erwartenden molaren Peltierwärmern für die Ag-Volumenabscheidung berechnet und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen werden, um den Unterschied in den absoluten Werten der molaren Peltierwärmern zwischen den einzelnen Elektrolyten zu erklären. Wie bereits in Kapitel 2 in Gl. 2.9 gezeigt, entspricht die molare Peltierwärme der Summe der Reaktionsentropie der Ag-Abscheidung, $\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(ad)$, und dem Beitrag der Transportentropie. Die Berechnung der Reaktionsentropie erfolgt aus den absoluten Entropien von Ag, Ag^+ und der Elektronen im Metall. Bei der Verwendung von absoluten Entropien ist darauf zu achten, dass in großen Teilen der Literatur die molare Standardentropie von Ionen auf den Wert von Protonen, der auf Null gesetzt wird, bezogen wird. Der heutzutage akzeptierte Wert der absoluten Entropie von Protonen ist $-22,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Daher müssen die aus der Literatur erhaltenen Werte der molaren Entropien um den Wert des Protons korrigiert werden [51]. Der Wert der absoluten Entropie, der in dieser Arbeit verwendet wird, meint daher immer die um den Wert des Protons korrigierte molare Standardentropie. Zur Berechnung der absoluten molaren Entropie von Ag^+ in Lösung kann Gl. 2.12 verwendet werden. Vernachlässigt man hierbei die Aktivitätskoeffizienten, kann die absolute molare Entropie mit Hilfe der Konzentration von Ag^+ ermittelt werden. Dabei entspricht c_0 der Konzentration des Standardzustands (1 mol l^{-1}). Die absolute molare

Standardentropie ($s_{\text{Ag}^+}^0$) kann aus Tabellenwerken entnommen werden und beträgt $50,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [51]. Vernachlässigt man die Standardentropie der Elektronen in Metallen erhält man mit der Standardentropie von Ag von $42,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eine Reaktionsentropie für die Abscheidung von Ag in einer 5 mM Ag^+ -Lösung von $-52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$s_i \approx s_i^0 - R \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c_0} \right) \quad (4.1)$$

Bei der kathodischen Reaktion sind im Allgemeinen zwei entropische Beiträge zu beachten. Zum einen der Entropiegewinn durch das Freisetzen der Hydratschale der Ag^+ Kationen und zum anderen der Entropieverlust durch das Festsetzen der Kationen an der Elektrodenoberfläche. Bei der kathodischen Reaktion, (Abscheiden von Ag^+ auf der Elektrodenoberfläche) verringert sich die Entropie (vgl. Erwärmung der Elektrode bei der Abscheidung). Dabei übersteigt der Entropieverlust durch das Festsetzen der Ag^+ Kationen an der Elektrodenoberfläche den Entropiegewinn durch das Freisetzen der wenig ausgeprägten Hydratschale der einfach positiv geladenen Ag^+ Kationen. Die Transportentropie ergibt sich aus den Hittorf'schen Überführungszahlen t_i und den ionischen Transportentropien \hat{s}_i (vgl. Gl. 2.9) der beteiligten Spezies am Ladungs- und Stofftransport. In Reduktionsrichtung ergibt sich beispielsweise für die Transportentropie in Lsg. C:

$$\Delta_{\text{Trans}} S = -t_{\text{Ag}^+} \cdot \hat{s}_{\text{Ag}^+} + t_{\text{ClO}_4^-} \cdot \hat{s}_{\text{ClO}_4^-} - t_{\text{H}^+} \cdot \hat{s}_{\text{H}^+} - \hat{s}_{\text{e}^-} \quad (4.2)$$

Zur Berechnung konkreter Werte wurden die Ionenkonzentrationen in Tab. 4.1 verwendet und die Hittorf'schen Überführungszahlen aus den Grenzleitfähigkeiten mit Hilfe von Gl. 4.3 abgeschätzt [77, 78]. Die Ag^+ Ionen können vernachlässigt werden, da die Konzentration von Ag^+ im Vergleich zur Konzentration von H^+ gering ist. Die Transportentropien der einzelnen Spezies werden aus den Literaturwerten der Transportwärmern berechnet

[48]. Mit $\hat{s}_{\text{ClO}_4^-}$ $3,07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und \hat{s}_{H^+} $42,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich eine Transportentropie von $-36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$t_i \approx \frac{\lambda_i^0 |z_i| c_i}{\sum_i^j \lambda_i^0 |z_i| c_i} \quad (4.3)$$

Analog hierzu werden die Transportentropien für die beiden Lsg. A und B berechnet, wobei für $\hat{s}_{\text{HSO}_4^-}$ der gleiche Wert wie für $\hat{s}_{\text{ClO}_4^-}$ verwendet wird und für $\hat{s}_{\text{SO}_4^{2-}}$ $26,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In Tab. 4.3 sind die berechneten molaren Peltierwärmen für die Ag-Volumenabscheidung sowie die experimentell ermittelten Daten aufgelistet.

	$\Delta_R S$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta_{\text{Trans}} S$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Pi_{\text{theo.}}$ kJ mol^{-1}	$\Pi_{\text{exp.}}$ kJ mol^{-1}
Lsg. A	-52	-35	-26	-24,6
Lsg. B	-52	+3	-15	-18,2
Lsg. C	-52	-36	-26	-28,8

Tabelle 4.3: Berechnete Reaktionsentropien, Transportentropien und daraus resultierenden theoretischen molaren Peltierwärmen ($\Pi_{\text{theo.}}$), sowie die experimentell bestimmten molaren Peltierwärmen ($\Pi_{\text{exp.}}$) der Ag-Volumenabscheidung.

Die berechnete Transportentropie in Lösung B (höhere Konzentration an Sulfat als in Lsg. A) ist positiv, wodurch die Reaktionsentropie teilweise kompensiert wird. Somit beträgt die berechnete molare Peltierwärme in dieser Lösung nur -15 kJ mol^{-1} . Für Lösung B folgt daraus, dass für einen negativen Potentialpuls eine Erwärmung der Elektrode stattfindet, die sich aus der Wärme der elektrochemischen Abscheidungsreaktion ($\Delta_R S$ ist negativ) und der „Kälte“ der positiven Transportentropie zusammensetzt.

In einer vorangegangenen Messung in diesem Arbeitskreis wurde bereits die UPD von Ag auf einer (111) strukturierten Goldelektrode in einer 20 mM AgClO_4 / 1 M HClO_4 -Lösung untersucht [59]. Die dort gemessenen molaren

Peltierwärmern sind für UPD I $-21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, UPD III $-23,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-24,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Ag-Volumenabscheidung. Auch in jener Arbeit konnte eine Differenz von ca. 3 kJ mol^{-1} zwischen der Ag-Volumenabscheidung und der UPD I festgestellt werden. In einer weiteren Studie in einer $1 \text{ mM AgClO}_4 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung wurde eine molare Peltierwärme für die Ag-Volumenabscheidung von ca. -30 kJ mol^{-1} bestimmt [79]. Der mittels Gleichung 4.1 berechnete Erwartungswert für die molare Peltierwärme ist um ca. 4 kJ mol^{-1} kleiner als die in dieser Arbeit bestimmte molare Peltierwärme von $-28,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Ag-Volumenabscheidung in Lösung C ($5 \text{ mM AgClO}_4 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung). Aus den Messdaten von Ozeki *et al.* kann auf eine molare Peltierwärme von ca. -32 kJ mol^{-1} für eine Lösung mit 5 mM Ag^+ extrapoliert werden [53]. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte molare Peltierwärme ist somit ca. 3 kJ mol^{-1} positiver, als diese extrapolierte molare Peltierwärme. Diese Differenz kann durch die zwei unterschiedlichen Messmethoden erklärt werden. Die von Ozeki *et al.* durchgeführten Wärmemessungen werden mit elektrochemischen Umsätzen von ca. 20 ML bis 200 ML durchgeführt. Im Vergleich hierzu wird bei der in dieser Arbeit vorgenommenen Bestimmung der molaren Peltierwärme der Ag-Volumenabscheidung mit elektrochemischen Umsätzen von max. 1 ML gearbeitet. Bei so geringen Umsätzen können weitere Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zur molaren Wärme der elektrochemischen Reaktion beitragen, wie beispielsweise Ordnungsprozesse der Ag-Atome. Außerdem ist die Abscheidung von Ag innerhalb der kurzen Messdauer von 10 ms möglicherweise noch nicht beendet, so dass sich auf der Elektrodenoberfläche Ag-Adatome mit größerer Entropie bilden als ein vergleichbares Ag-Atom in einer geordneten Ag-Schicht. Da der Entropieverlust durch das Festsetzen der Ag^+ -Kationen den größten Beitrag zur molaren Wärme ausmacht, könnten mögliche Ag-Adatome einen geringen Entropieverlust innerhalb der Messdauer bewirken, der bei den von Ozeki *et al.* durchgeführten Messungen nicht auftritt. Dadurch würde auch die molare Peltierwärme aus den Pulsexperimenten geringer ausfallen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, werden

die Temperaturtransienten in einer 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung nochmals ausgewertet und der Wärmefluss wie in Abschnitt 3.3 beschrieben durch die Überlagerung von 2 ms langen Laserpulsen bestimmt. In Abb. 4.3 sind die Transienten des Potentials E (blau), der Stromdichte j (schwarz), der Temperaturänderung ΔT (rot) und des Wärmeflusses ϕ (rote Kreise) aus den Potentialpulsserien für drei negative Potentialspulse mit einem Überpotential von 50 mV und einer Pulslänge von 10 ms im Bereich der UPD I, UPD III und der Ag-Volumenabscheidung dargestellt. Die zur Einstellung der Ag-Bedeckung vor Beginn der Potentialpulsserie geflossene Ladung beträgt für die UPD I Messung $-69 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Ag-Bedeckung von 0,32 ML entspricht. Für die UPD III Messung beträgt die Bedeckung 1,6 ML an Ag. Für die Bestimmung der Ag-Volumenabscheidung wurde zuvor ein ca. 200 ML dicker Ag-Film abgeschieden und anschließend die Potentialpulseexperimente durchgeführt. Zuerst soll die Ag-Volumenabscheidung betrachtet werden. Bei einer Potentialpulsamplitude von -50 mV sind ca. $-87 \mu\text{C cm}^{-2}$ an Ladung geflossen, was einer Änderung der Bedeckung von ca. 0,39 ML entspricht, bei einer angenommenen Ladungsmenge von $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$ für eine Monolage von Ag auf einer Ag(111) Oberfläche. Die Temperatur steigt innerhalb der ersten 10 ms mit einer leichten Krümmung an. Der Wärmefluss nimmt dabei leicht ab, bevor bei $t = 20 \text{ ms}$ auf das offene Zellpotential geschaltet wird. Nun fällt der Wärmefluss innerhalb der nächsten 2 ms auf Null, was der Zeitauflösung für die Anpassung mit 2 ms langen Laserpulsen entspricht. Vergleicht man dieses Verhalten mit der Abscheidung im Bereich der UPD III, zeigt sich, dass der Wärmefluss am Anfang der Abscheidung ($t = 12 \text{ ms}$) größer ist. Dies lässt sich auf die in der Stromtransiente sichtbare Stromspitze zu diesem Zeitpunkt zurückführen. Danach nimmt der Wärmefluss stetig ab und folgt dem Stromverlauf. Die Integration der Stromtransiente ergibt einen Ladungsfluss von $-60 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Bedeckungsänderung von 0,27 ML entspricht. Nach Abschalten des Stromflusses relaxiert das Potential innerhalb der nächsten 100 ms auf ca. 2 mV. Betrachtet man nun den Verlauf der Transienten der UPD I in Abb. 4.3, so wird deutlich, dass es nur

in den ersten 2 ms nach Anlegen des Potentialpulses zu einem merklichen Wärmefluss kommt.

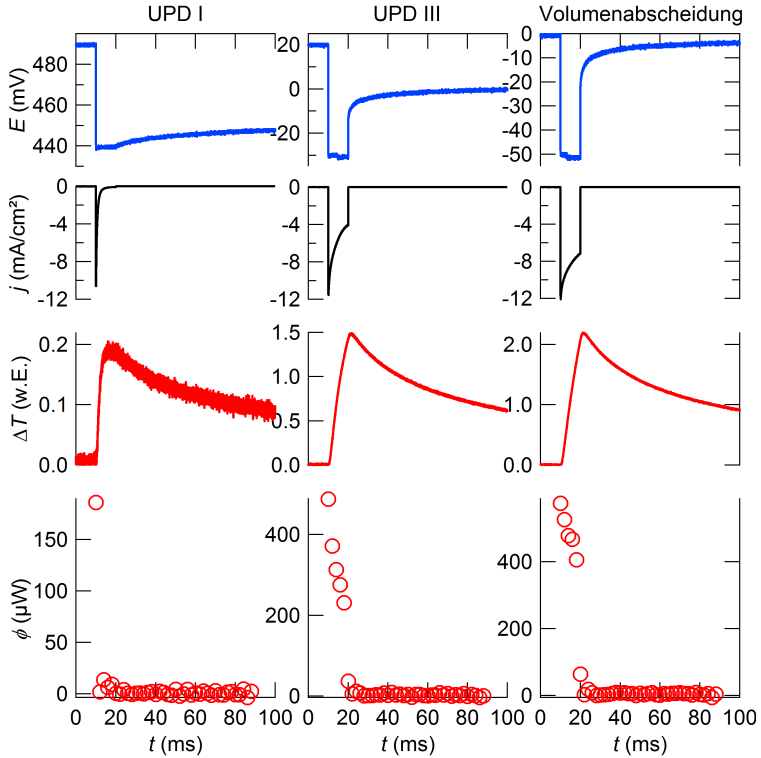


Bild 4.3: Transienten von Potential (E), Stromdichte (j), Temperaturänderung (ΔT) und Wärmefluss (ϕ) für UPD I, UPD III und Ag-Volumenabscheidung. Die Arbeitselektrode war eine (111) strukturierten Goldelektrode in einer 5 mM $\text{AgClO}_4 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung. Die Ag-Volumenabscheidung wurde auf einer zuvor abgeschiedenen 200 ML dicken Ag-Schicht im gleichen Elektrolyten durchgeführt.

Die Stromtransiente weist ebenfalls nur eine hohe Ladungsspitze in diesem Bereich auf. Die geflossene Ladung beträgt $-8,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ was ca. 0,04 ML an Bedeckungsänderung entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die

Abscheidung von Ag im Bereich der UPD I sehr schnell stattfindet. Nach Beendigung des Potentialspulses, relaxiert die Potentialtransiente innerhalb der nächsten 500 ms nur geringfügig auf ca. 454 mV. Das angelegte Überpotential im Bereich von 12 ms bis 20 ms entspricht somit nahezu dem neuen Gleichgewichtspotential der Elektrode.

Die Potentialrelaxation im UPD I Bereich kann mehrere Ursachen haben:

- Geringe Mengen an Sauerstoff in der Lösung oxidieren Teile des zuvor abgeschiedenen Ag.
- Innerhalb dieses Zeitraums kommt es zu einer Umordnung der abgeschiedenen Schicht an Ag oder der über der Elektrode befindlichen Doppelschicht.

Die Ursache der Potentialrelaxation konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Möglich wäre, dass trotz der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Maßnahmen zur Vermeidung von Sauerstoff in der Lösung und der geschlossenen Mikrokalorimetrieapparatur geringe Mengen an Sauerstoff in der Lösung vorhanden waren und so die Potentialrelaxation im Bereich der UPD I bewirkte. In Tab. 4.4 sind zum Vergleich die molaren Peltierwärmern, die mit Hilfe der Überlagerung von Laserpulsen ausgewertet wurden, sowie die zuvor ausgewerteten molaren Peltierwärmern (aus der Temperaturdifferenz zwischen $t = 10$ ms und $t = 20$ ms der Temperaturtransiente) der einzelnen Stadien der UPD aufgelistet. Es zeigt sich, dass die Differenz zwischen den mit der Überlagerung von Laserpulsen ausgewerteten molaren Peltierwärmern (mit Anpassung) und der aus der Temperaturdifferenz zwischen $t = 10$ ms und $t = 20$ ms der Temperaturtransiente ermittelten molaren Peltierwärmern (ohne Anpassung) im Rahmen der Fehlergenauigkeit von $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt. Daraus lässt sich folgern, dass in den untersuchten Stadien der UPD auf Au(111) in 5 mM $\text{AgClO}_4 / 0,1 \text{ M HClO}_4$, sowie der Volumenabscheidung von Ag die gemessenen molaren Wärmern für beide Auswertarten (mit Anpassung und ohne Anpassung) gleich sind und somit die Differenz zwischen der

molaren Peltierwärme in dieser Arbeit und der durch Extrapolation der Messdaten von Ozeki *et al.* [53] ermittelten molaren Peltierwärme für den betrachteten Zeitraum von 100 ms nicht auf einen Entropieverlust auf Grund von Ag-Adatomen und deren verzögerter Ordnung zurückgeführt werden kann. In einem weiteren Experiment sollten auch die molaren Peltierwärmen im Bereich zwischen den ausgeprägten UPD I und UPD II Stromspitzen gemessen werden (Die Ergebnisse dieser Experimente sind in verkürzter Form in [75] publiziert). Hierzu wurde die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte kontinuierliche Messmethode verwendet.

5 mM AgClO ₄ / 0,1 M HClO ₄	ohne Anpassung	mit Anpassung
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
II (UPD I)	-26,0	-27,4
II (UPD III)	-27,9	-26,9
II (Volumenabscheidung)	-28,9	-28,7

Tabelle 4.4: Ermittelte molare Peltierwärmen der einzelnen Stadien der Ag-Abscheidung aus einem Experiment. Elektrolyt: 5 mM AgClO₄ / 0,1 M HClO₄-Lösung. Als Arbeitselektrode wurde eine (111) strukturierte Goldelektrode verwendet. Die Ag-Volumenabscheidung wurde auf einer zuvor abgeschiedenen 200 ML dicken Ag-Schicht im gleichen Elektrolyten durchgeführt.

Ausgehend von einem Startpotential von 0,6 V werden negative galvanostatische Strompulse mit einer Amplitude von $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und einer Dauer von 10 ms angelegt. Zwischen den einzelnen Pulsen befindet sich die elektrochemische Zelle für ca. 2 s im OCP Modus. Mit jedem Puls schreitet die Abscheidung von Ag weiter voran und ein neues Gleichgewichtspotential stellt sich ein. Die mit der Überlagerung von 20 Laserpulsen ermittelte Wärme über den Zeitraum von 100 ms sowie die geflossene Ladung ergeben dann die molare Wärme im jeweiligen Oberflächenzustand. Nimmt man an, dass reine Ag-Abscheidung stattfindet, so werden mit jedem Puls ca. 0,020 ML Ag abgeschieden (eine Monolage von Ag (1×1) entspricht $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Typischerweise waren ca. 90 galvanostatische Pulse nötig, um den Bereich der UPD in negative Richtung zu durchlaufen. Ausgehend von einem Potential von 0,002 V (vollständig bedeckte Ag-Oberfläche) wurden anschließend positive galvanostatische Pulse mit einer Amplitude von $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und einer Dauer von 10 ms angelegt. In Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 sind die so gemessenen molaren Wärmen als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse) und rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke gekennzeichnet.

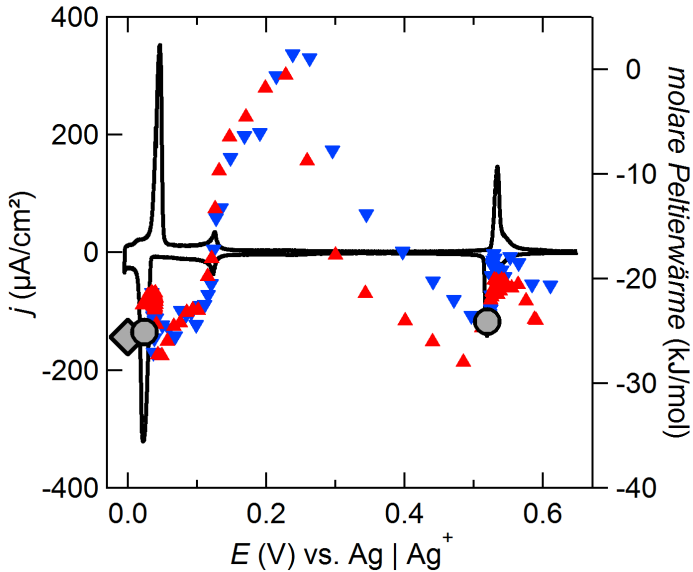


Bild 4.4: Molare Peltierwärmen und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse) und rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke gekennzeichnet. Die Abbildung ist angelehnt an [75].

Die Streuung der Messwerte gibt die Größenordnung der irreversiblen Wärme sowie den experimentellen Messfehler der Wärmemessung an. Die geringe Änderung des Gleichgewichtspotentials während der OCP-Phase von ca. 10 mV entspricht einem geringen Beitrag der irreversiblen Wärme zur molaren Peltierwärme von weniger als 1 kJ mol^{-1} und kann somit vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Weiterhin sind die zuvor aus der Anpassung mit 2 ms langen Laserpulsen ermittelten molaren Peltierwärmen in UPD I, UPD III (graue Kreise) und der Ag-Volumenabscheidung (graue Rauten) in den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 enthalten. Zusätzlich sind in den genannten Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 die jeweiligen Zyklovoltammogramme eines (111) strukturierter Goldfilms zu sehen.

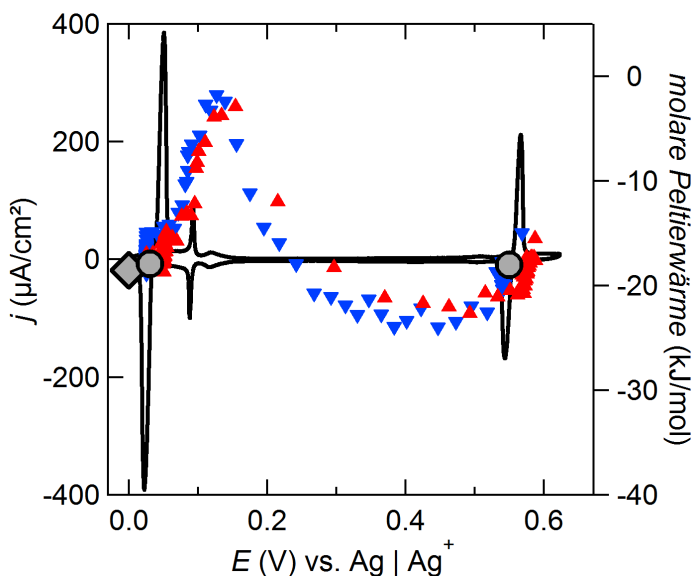


Bild 4.5: Molare Peltierwärmen und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse) und rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke gekennzeichnet. Angelehnt an [75].

In Abb. 4.4 sind die molaren Peltierwärmen und das CV eines (111) strukturierten Goldfilms in einer 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung dargestellt. Das CV zeigt drei kathodische und drei anodische Stromspitzen, die den jeweiligen Phasen der UPD zugeordnet werden können (siehe Erläuterung zu Abb. 4.1). Die gemessenen Ladungen in den drei UPD Bereichen sind $-90 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD I), $-64 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD II) und $-195 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD III). Die über den gesamten Verlauf des CV einschließlich des Doppelschichtbereichs geflossene Ladung ist $-402 \mu\text{C cm}^{-2}$ und entspricht einer Abscheidung von ca. 1,8 ML Ag. Das CV sowie die in den einzelnen Phasen der UPD gemessene Ladung stimmen mit Daten aus der Literatur überein[28, 29].

Abbildung 4.5 zeigt das CV eines (111) strukturierter Goldfilm in einer 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung. Die geflossene Ladung in den drei UPD Bereichen sind $-92 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD I), $-79 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD II) und $-202 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD III). Die über den gesamten Verlauf des CV inklusive des Doppelschichtbereichs geflossene Ladung ist $-431 \mu\text{C cm}^{-2}$ und entspricht einer Abscheidung von ca. 1,9 ML Ag. In Abb. 4.6 ist das CV eines (111) strukturierter Goldfilm in einer 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung zu sehen. Die gemessenen Ladungen sind $-75 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD I), $-65 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD II) und $-240 \mu\text{C cm}^{-2}$ (UPD III). Über den gesamten Verlauf des CV einschließlich des Doppelschichtbereichs fließen $-443 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Abscheidung von ca. 2 ML Ag entspricht. Der Verlauf der UPD I entspricht dem von Ogaki *et al.* in 1 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 aufgenommenen CV, wobei die Autoren eine geringere Ladung von $-60 \mu\text{C cm}^{-2}$ für die UPD I ermittelten [13]. Die leicht erhöhten Ladungsmengen in der im Gegensatz zu Ogaki *et al.* verwendeten Au(111) Einkristallelektrode könnten auf die von uns verwendeten (111) strukturierten Goldfilme und die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fläche der Arbeitselektrode beruhen. Durch die Verpressung der Arbeitselektrode mit einem O-Ring (innerer Durchmesser: 5 mm, Schnurstärke: 1 mm) ergeben sich je nach Anpressdruck und Alterung des O-Ring Schwankungen in der effektiven Fläche der verwendeten Arbeitselektrode von ca. 10 %. Es fällt auf, dass sich der Verlauf der gemessenen

molaren Peltierwärmern (blaue und rote Dreiecke) in den drei Elektrolyten in den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 stark ähneln. Die bereits in vorherigen Potentialpulsexperimenten gefundenen Übereinstimmung der molaren Peltierwärmern im Bereich der UPD I, UPD III und der Ag-Volumenabscheidung lassen sich somit bestätigen. Die Unterschiede in den Absolutwerten der molaren Peltierwärmern der einzelnen Lösungen lassen sich durch die unterschiedlichen Transportwärmern in den Elektrolyten erklären, wie bereits bei der Diskussion von Tab. 4.3 ausgeführt wurde.

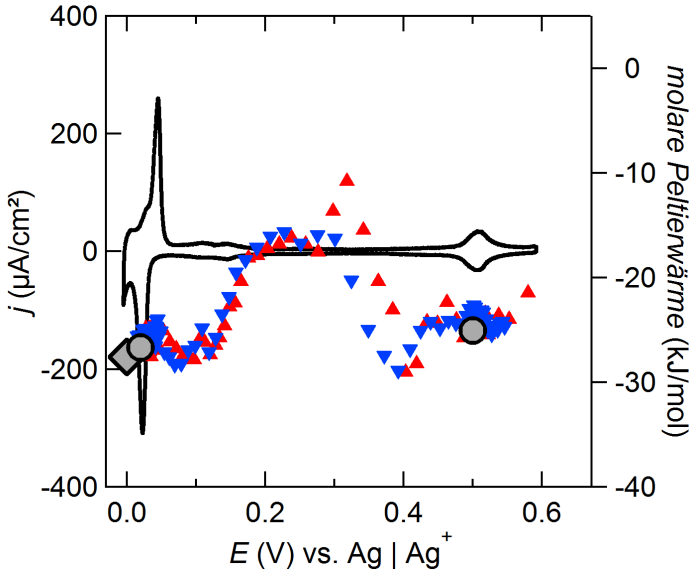


Bild 4.6: Molare Peltierwärmern und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Gold-elektrode in 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung. Referenzelektrode: Ag. Potentialvorschub-geschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmern sind als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse) und rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke gekennzeichnet. Angelehnt an [75].

Weiterhin fällt auf, dass in allen drei Lösungen ein ausgeprägtes Maximum der molaren Peltierwärmern im Bereich zwischen UPD I und UPD III zu finden

ist. Im nachfolgenden Abschnitt soll mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse die Bestimmung der einzelnen elektrochemischen Prozesse in den untersuchten Lösungen diskutiert werden.

4.2.1 Quantitative Betrachtung des Anionenbeitrags zur UPD I und UPD III von Silber

In diesem Abschnitt sollen mögliche Nebenprozesse identifiziert werden, wobei die aus den mikrokalorimetrischen Experimenten erhaltenen Wärmen, sowie die aus den Zyklovoltammogrammen berechneten Ladungsbilanzen berücksichtigt werden. Man kann den Silberabscheidungsprozess formal in einen Prozess, der die geflossene Ladung beinhaltet (Faradaysche Ag-Abscheidung) und einen zweiten, ladungsneutralen Prozess unterteilen. Aus diesen beiden Prozessen lässt sich eine Gesamt-Ag-Bedeckung berechnen, die zum einen die Ladungsbilanz der einzelnen Lösungen aus den Daten der jeweiligen CVs und zum anderen die gemessene molare Peltierwärme über den gesamten Verlauf der Unterpotentialabscheidung berücksichtigt. Dabei gilt, dass sich die molare Peltierwärme aus den Beiträgen der einzelnen Reaktionsentropien aller an der Reaktion beteiligten Prozesse zusammensetzt. Die möglichen ladungsneutralen Prozesse sind zum Beispiel:

- Die Koadsorption von Ag^+ und Anionen
- Die Kodesorption von Ag^+ und Anionen
- Ordnungsprozesse von Wasser an der Grenzfläche von Elektrode/Elektrolyt
- Der Austausch von adsorbierten Anionen mit anderen gelösten Anionen

Demnach müssen die Reaktionsentropien der einzelnen möglichen ladungsneutralen Prozesse berechnet und ihr jeweiliger Beitrag zur gemessenen molaren Peltierwärme berücksichtigt werden. In Tab. 4.5 sind mögliche

Koadsorptionsprozesse aufgelistet. Die einzelnen Prozesse sind nochmals in die drei Lösungen unterteilt, um die jeweils vorherrschende Anionenspezies zu berücksichtigen. Für Lösung A (hohe Konzentration an HSO_4^- und geringe Konzentration an SO_4^{2-}) muss beispielsweise für die Koadsorption von $\text{Ag}(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ das in der Lösung vorherrschende Anionen HSO_4^- deprotoniert werden, wobei $\text{H}^+(\text{aq})$ dann als Kation in der Lösung verbleibt. Da der Prozess ladungsneutral formuliert wird, werden insgesamt 2Ag^+ in diesem Prozess abgeschieden. Für Lösung B (hohe Konzentration an SO_4^{2-} und geringe Konzentration an HSO_4^-) findet die Koadsorption von $\text{Ag}(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ ohne Deprotonierung statt. Auch hier werden wiederum 2Ag^+ abgeschieden. Zur Berechnung der Reaktionsentropie ($\Delta_R S$) eines ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses benötigt man die absoluten Entropien der Spezies in Lösung und die Entropien der adsorbierten Spezies. Da die Entropien der adsorbierten Spezies nicht bekannt sind, wurden die Reaktionsentropien ($\Delta_R S_{aq}$) der einzelnen Prozesse nur aus den absoluten Entropien der Spezies in Lösung berechnet und mögliche Entropieänderungen auf Grund der Änderung der adsorbierten Spezies vernachlässigt. Die Reaktionsentropie ($\Delta_R S_{aq}$) der einzelnen in Tab. 4.5 aufgelisteten Prozesse kann mittels Gl. 4.1, den von Marcus angegebenen absoluten Entropien der Ionen in Lösung und den in Tab. 4.1 aufgestellten Ionenkonzentrationen berechnet werden [51]. Mit Hilfe von $\Delta_R S_{aq}$ lässt sich so die relative Änderung der molaren Peltierwärmern bei gleicher adsorbierter Ionenspezies abschätzen. Vergleicht man Beispielsweise die Reaktionsentropien $\Delta_R S_{aq}$ für die Koadsorption von $\text{Ag}(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ (1. Zeile in Tab. 4.5) zwischen Lösung A und B, so unterscheiden sich diese um ca. $100 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Da die Stöchiometrie des adsorbierten Sulfat in beiden Koadsorptionsprozessen in Lösung A und B gleich ist, müsste sich der Beitrag zur reversiblen Wärme der beiden Reaktion um ca. 30kJ mol^{-1} unterscheiden. Wenn die Koadsorption von $\text{Ag}(\text{ad})$ und $\text{HSO}_4(\text{ad})$ stattfinden würde (3. Zeile in Tab. 4.5) könnte aus dem Unterschied der Reaktionsentropien $\Delta_R S_{aq}$ von Lösung B ($-301 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) und Lösung A ($-270 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) die Differenz des

Beitrags zur reversiblen Wärme der beiden Reaktionen abgeschätzt werden: $-30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \approx -9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Würde man davon ausgehen, dass in beiden Lösungen der gleiche Koadsorptionsprozess stattfindet, müssten sich folglich auch die gemessenen molaren Peltierwärmern im Bereich von UPD I und UPD III von der Ag-Volumenabscheidung in den einzelnen Lösungen unterscheiden, was den Ergebnissen in dieser Arbeit widerspricht. Die rechte Spalte von Tab. 4.5 gibt zusätzlich eine Abschätzung für die gesamte Reaktionsentropie des jeweiligen Prozesses unter Berücksichtigung der Entropie der adsorbierten Spezies an. Zur Berechnung wurden die Entropien der adsorbierten Spezies aus den jeweiligen Standardentropien der Salze (Ag^+ als Kation) verwendet [65]. Für das oben genannte Beispiel der Koadsorption von $\text{Ag}(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ wurde die Entropie des adsorbierten Silber und des Sulfats mit $2S(\text{Ag}(\text{ad})) + S(\text{SO}_4(\text{ad})) \approx S^0(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ abgeschätzt. Der Koadsorptionsprozess würde also zusätzlich zur molaren Peltierwärme der Ag-Volumenabscheidung mit ca. -50 kJ mol^{-1} (mol bezieht sich hier auf mol SO_4) beitragen. Setzt man den Fehler der Temperaturmessung von $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ als mögliche Differenz der molaren Peltierwärmern zwischen UPD I, UPD III und der Ag-Volumenabscheidung an, so ist in Lösung A (0,1 M H_2SO_4) der Anteil der Koadsorption von Ag und SO_4 zum gesamten Prozess geringer als 4 %. Der gleichen Argumentation folgend kann für Lösung C (0,1 M HClO_4) der Anteil der Koadsorption von Ag^+ und ClO_4^- berechnet werden. Trägt man hierbei dem Umstand Rechnung, dass die molaren Peltierwärmern von UPD I und UPD III um ca. $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ voneinander abweichen und addiert man den Fehler der Temperaturmessung hinzu, so beträgt der Anteil der Koadsorption weniger als 8 %. Es zeigt sich, dass alle in Tab. 4.5 genannten Koadsorptionsprozesse im Bereich von UPD I und UPD III nur einen geringen Anteil (weniger als 10 %) zur gesamten Reaktionsentropie beitragen können. Es sei hier extra darauf hingewiesen, dass alle in Tabelle 4.5 angegebene Koadsorptionprozesse eine negative Reaktionsentropie aufweisen und somit nicht das ausgeprägte Maximum der

molaren Peltierwärme im Bereich zwischen UPD I und UPD III erklären können.

4.2.2 Die Rolle von Substitutionsprozessen im Potentialbereich zwischen UPD I und III

Für das ausgeprägte Maximum der molaren Peltierwärme in den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 folgt, dass in diesem Potentialbereich ein Nebenprozess mit positiver Reaktionsentropie stattfinden muss (vgl. hierzu die Überlegungen aus Abschnitt 4.2.1). Weiterhin muss die in allen drei Zyklovoltammogrammen gemessene Ladungsbilanz (Abscheidung von ca. 2 ML Ag) berücksichtigt werden. Im weiteren Verlauf der Diskussion sollen zur Erklärung des Maximums der molaren Peltierwärme im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III nur noch ladungsneutrale Prozesse mit positiver Reaktionsentropie betrachtet werden. Von den in Abschnitt 4.2.1 genannten ladungsneutralen Prozessen bleiben drei mögliche Prozesse mit positiver Reaktionsentropie übrig:

- Die Kodesorption von Ag^+ und Anionen
- Ordnungsprozesse von Wasser an der Grenzfläche von Elektrode/Elektrolyt
- Der Austausch von adsorbierten Anionen

Eine Möglichkeit wäre die Kodesorption von Ag und Anionen. Kodesorptionsprozesse, die eine Desorption von Ag beinhalten, würden aber die Bedeckung von Ag verringern und somit der gemessenen Ladung widersprechen. Kondo *et al.* konnten mit SXR-D-Messungen zeigen, dass für ein leicht positives Potential direkt vor UPD III eine Monolage an Ag abgeschieden wurde, was sich mit den in dieser Arbeit gefundenen Ladungsbilanzen ohne eine Kodesorption von Ag deckt [21, 73].

Prozess	$\Delta_R S_{aq}$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta_R S$ JK ⁻¹ mol ⁻¹
Koadsorption von Ag(ad) und SO ₄ (ad)		
A: 2 Ag ⁺ (aq) + HSO ₄ ⁻ (aq) → 2 Ag(ad) + SO ₄ (ad) + H ⁺ (aq)	-369	-169
B: 2 Ag ⁺ (aq) + SO ₄ ²⁻ (aq) → 2 Ag(ad) + SO ₄ (ad)	-273	-73
Koadsorption von Ag(ad) und HSO ₄ (ad)		
A: Ag ⁺ (aq) + HSO ₄ ⁻ (aq) → Ag(ad) + HSO ₄ (ad)	-270	
B: Ag ⁺ (aq) + HSO ₄ ⁻ (aq) → Ag(ad) + HSO ₄ (ad)	-301	
Koadsorption von Ag(ad) und ClO ₄ (ad)		
C: Ag ⁺ (aq) + ClO ₄ ⁻ (aq) → Ag(ad) + ClO ₄ (ad)	-318	-156
Koadsorption von Ag(ad) und OH(ad)		
A,C Ag ⁺ (aq) + H ₂ O(aq) → Ag(ad) + OH(ad) + H ⁺ (aq)	-169, -167	
B: Ag ⁺ (aq) + SO ₄ ²⁻ (aq) + H ₂ O(aq) → Ag(ad) + OH(ad) + HSO ₄ ⁻ (aq)	-42	
Koadsorption von Ag(ad) und O(ad)		
A,C 2 Ag ⁺ (aq) + H ₂ O(aq) → 2 Ag(ad) + O(ad) + 2 H ⁺ (aq)	-269, -265	-148, -144
B: 2 Ag ⁺ (aq) + 2 SO ₄ ²⁻ (aq) + H ₂ O(aq) → 2 Ag(ad) + O(ad) + 2 HSO ₄ ⁻ (aq)	-14	108

Tabelle 4.5: Ladungsneutrale Koadsorptionsprozesse im Bereich der UPD von Ag auf Au(111) aus [75] entnommen.

Ordnungsprozesse von Wasser an der Grenzfläche von Elektrode/Elektrolyt müssen ebenfalls in Erwägung gezogen werden. Dabei sind prinzipiell zwei Situationen denkbar. Zum einen eine Ordnung des sich über der Grenzfläche befindlichen Wasser, wodurch sich die Entropie verringern würde und zum anderen der umgekehrte Fall, also das Aufbrechen der Struktur des Wassers über der Grenzfläche, wodurch es zu einer Entropieerhöhung käme. Um das Maximum in der molaren Peltierwärme zu erklären, müsste also die Struktur des Wassers über der Grenzfläche gebrochen werden. Um abschätzen zu können, welcher der beiden Prozesse im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III stattfindet, kann das Nullladungspotential (engl. potential of zero charge, pzc) herangezogen werden. Im Allgemeinen ist die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt geladen und die Oberflächenladung der Elektrode hängt vom Potential und der Polarität der Elektrode ab. Das pzc ist so definiert, dass an diesem Elektrodenpotential die Oberflächenladung gerade Null ist. Für unterschiedliche Elektrodenoberflächen kann für den gleichen Elektrolyten die Verschiebung dieser Nullpunktladung angegeben werden. Esplandiu *et al.* erwähnen in ihren Forschungsarbeiten, dass das pzc von Ag(111) 1 V niedriger ist als das pzc von Au(111) [29]. Das bedeutet, dass sich während der Abscheidung von Ag auf Au(111) das pzc in Richtung des niedrigeren Potentials von Ag(111) hin verschiebt. Bei Verschiebung des pzc zu einem niedrigeren Potential erhöht sich die Feldstärke in der Doppelschicht. Diese Erhöhung der Feldstärke der Doppelschicht wirkt auf die in der Doppelschicht befindlichen Wassermoleküle wodurch sich diese ordnen [80]. Die negative Verschiebung des pzc widerspricht somit einem Prozess, der die Entropie erhöht. Von den zuvor genannten vier möglichen Prozessen bleibt folglich nur noch der Austausch von adsorbierten Anionen übrig.

Da der Verlauf der molaren Peltierwärme in allen drei untersuchten Elektrolyten im Bereich zwischen UPD I und UPD III ähnlich ist, muss ein möglicher Substitutionsprozess für alle drei Anionenspezies (Sulfat, Hydrogensulfat und Perchlorat) gelten. Die Tatsache dass in 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum der molaren Peltierwärme

gefunden wurde und in der Lösung als vorherrschendes Anion nur ClO_4^- vorkommt, führen zu der Schlussfolgerung, dass als Substitutionspartner für den Austauschprozess Oxide oder Hydroxide in Frage kommen. In den beiden sulfathaltigen Lösungen wäre grundsätzlich auch eine Substitution von Sulfat und Hydrogensulfat durch die jeweils andere Spezies möglich, dies würde aber auf Grund der Konzentrationsunterschiede von Hydrogensulfat und Sulfat in den Lösungen A und B dazu führen, dass das Maximum der molaren Peltierwärme in den beiden Lösungen unterschiedlich stark ausgeprägt wäre. Um die Möglichkeit eines Substitutionsprozesses mit Oxiden oder Hydroxiden zu beurteilen, muss geklärt werden, ob in den sauren Lösungen A und C überhaupt die Adsorption von OH oder O möglich ist, da die Adsorption vom Potential der Oberfläche und dem pH-Wert der Lösung abhängt. Für die beiden sauren Lösungen A und C ist der pH-Wert ca. 1 und für Lösung B ca. 4. Tatsächlich konnte auf Ag(111) in alkalischen Lösungen die Adsorption von OH bei Potentialen von 0,4 V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (engl. reversible hydrogen electrode, RHE) nachgewiesen werden [81–85]. Geht man davon aus, dass sich dieses Potential parallel zum Potential der RHE verschiebt, wenn der pH-Wert der Lösung verändert wird, so kann das Potential für die Adsorption von OH in 5 mM Ag^+ -Lösungen berechnet werden. Es ergibt sich bei einem pH-Wert von 1 (Lösung A und C) ein Potential von $-0,3$ V und bei einem pH-Wert von 4 (Lösung B) ein Potential von $-0,5$ V bezogen auf das Potential der Silberauflösung. Dem widersprechen Berechnungen eines Pourbaix-Diagramms (Potential-pH-Diagramm) für Ag(111) von Hansen *et al.* mit Dichtefunktionaltheorie (DFT), die ein Potential von 0,93 V (RHE) für die OH Adsorption auf Ag(111) angeben, was bei den oben genannten pH Werten einem Potential von 0,2 V und 0,03 V bezogen auf das Potential der Silberauflösung bedeuten würde [86]. Auf Grund der oben genannten experimentellen Daten kann davon ausgegangen werden, dass auf einer vollständig abgeschiedenen Schicht von Ag die Adsorption von OH thermodynamisch zumindest möglich wäre.

Mit Voranschreiten der Ag-Bedeckung könnte also die zuvor abgeschiedenen Sulfatspezies oder $\text{ClO}_4(\text{ad})$ teilweise durch $\text{OH}(\text{ad})$ ersetzt werden.

Um eine Abschätzung zur Bedeckung mit $\text{OH}(\text{ad})$ geben zu können, müssen in einem ersten Schritt die Reaktionsentropien der einzelnen möglichen Substitutionsprozesse berechnet werden. Betrachtet man die Substitutionsprozesse in Tab. 4.6 so würden sowohl bei der Substitution von $\text{SO}_4(\text{ad})$ und $\text{HSO}_4(\text{ad})$, als auch $\text{ClO}_4(\text{ad})$ entweder Hydrogensulfat- oder Perchlorationen in der Lösung entstehen. Da diese Anionen eine große positive absolute Entropie besitzen, wird dadurch die Festsetzung von OH und der damit einhergehende Entropieverlust kompensiert. Aus den Reaktionsentropien der Substitutionsprozesse, der geflossenen Ladung und den gemessenen molaren Peltierwärmern kann die Bedeckung mit OH oder O abgeschätzt werden. Die in Tab. 4.6 angegebenen Reaktionsentropien der Substitutionsprozesse wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Konzentrationen aus den absoluten Entropien der Spezies in Lösung berechnet. Da die Entropien der adsorbierten Spezies nicht bekannt sind, wurden mögliche Entropieänderungen aufgrund der Änderung der adsorbierten Spezies vernachlässigt. Mit dieser Annahme können die Bedeckungen mit OH im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III berechnet werden.

Geht man davon aus, dass sich die gemessenen molaren Peltierwärmern im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III aus der molaren Peltierwärme der Ag-Volumenabscheidung und einem Beitrag der Reaktionsentropie des Substitutionsprozesses zusammensetzen, so kann mit Hilfe der Stromdichte des zugehörigen CVs die Gesamtmenge an substituierter Anionenspezies durch OH berechnet werden. Für die Substitution von $\text{ClO}_4(\text{ad})$ durch $\text{OH}(\text{ad})$ ist $\Delta_R S_{\text{aq}} = 150 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (vgl. Tab. 4.6). Mit dem Verlauf der molaren Peltierwärme und der geflossenen Ladung ergibt sich hieraus, dass im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III ca. 0,1 ML an OH adsorbiert werden. Da in Lösung B die Reaktionsentropie des Substitutionsprozesses in etwa gleich ist ($190 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), kann man annehmen, dass die adsorbierte Menge an OH in dieser Lösung in der gleichen Größenordnung liegt. Im

Vergleich hierzu hat der in Tab. 4.6 für Lösung A angegebene Substitutionsprozess nur eine Reaktionsentropie von ca. $31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ wodurch sich eine Bedeckung mit 0,4 ML an OH ergibt. Des weiteren zeigen die molaren Peltierwärmern in dieser Lösung die größte Abweichung zur molaren Peltierwärme der Ag-Volumenabscheidung. Da in diesem Fall die Reaktionsentropie des Substitutionsprozesses klein ist, ergibt sich mit der zuvor getroffenen Vernachlässigung der Entropie der adsorbierten Spezies ein relativ großer Fehler. Die angegebene Menge an adsorbiertem OH kann daher nur als ungefähre Größenordnung verstanden werden. Auch Prozesse, die die Substitution von Sulfatspezies durch O beschreiben, wären prinzipiell möglich und würden auf Grund der höheren Reaktionsentropien (vgl. Tab 4.6) die Menge an adsorbiertem O verringern. Das Pourbaix-Diagramm für Ag(111) zeigt allerdings, dass adsorbierter Sauerstoff bei Potentialen positiv der Silberauflösung nicht stabil ist und die Adsorption von Sauerstoff somit unwahrscheinlich ist [86].

Abschließend kann festgestellt werden, dass die mittels der elektrochemischen Mikrokolorimetrie bestimmten molaren Peltierwärmern Aufschluss über die Entropieänderung der Halbzellenprozesse geben und damit einen Zugang zur potentialabhängigen Reaktionsentropie der Ag-Abscheidung darstellen. Aus dem Vergleich der molaren Peltierwärmern der Ag-Volumenabscheidung und der gemessenen molaren Peltierwärme im Bereich von UPD I und UPD III konnte für die drei in dieser Arbeit untersuchten Lösungen der Anteil an koadsorbierten Anionen berechnet werden. Es hat sich gezeigt, dass ein Koadsorptionsprozess im Potentialbereich von UPD I und UPD III nur einen geringen Anteil (weniger als 10 %) zur gesamten Reaktionsentropie beitragen kann. Das ausgeprägte Maximum der molaren Peltierwärme im Potentialbereich zwischen UPD I und UPD III ließ die Schlussfolgerung zu, dass in diesem Potentialbereich ein ladungsneutraler Nebenprozess mit positiver Reaktionsentropie stattfindet. Nach Ausschluss von Kodesorption von Ag und Anionen und Ordnungsprozessen von Wasser an der Grenzfläche ergab sich als möglicher ladungsneutraler Prozess die Substitution der Anio-

nen durch OH(ad). Mit Hilfe der molaren Peltierwärmen war es schließlich möglich, eine Abschätzung der Bedeckung mit OH(ad) durchzuführen.

Da die Reaktionsentropien der hier vorgestellten Substitutionsreaktion unter Vernachlässigung der Entropie der adsorbierten Spezies berechnet wurden, müsste zur eindeutigen Bestimmung des Substitutionsmechanismus diese Entropie erst ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Daten wäre es dann möglich, die geringe Bedeckungsänderung der Sulfatspezies zu berechnen, sowie eine eindeutige Identifizierung der substituierten Spezies vorzunehmen. Durch die Mikrokolorimetrie konnten jedoch signifikante Anionenkoabsorptionsprozesse während der UPD I und UPD III Stromspitzen ausgeschlossen werden. Im Zwischenbereich weicht die Reaktionsentropie deutlich von der Reaktionsentropie der Ag-Volumenabscheidung ab, was zeigt, dass hier ladungsneutrale Nebenprozesse stattfinden. Wahrscheinlichster Kandidat ist die Substitution von Anionen durch OH Spezies mit einer maximalen Gesamtbedeckung von ca. 0,1 ML. Die vorgestellten Ergebnisse konnten zeigen, dass elektrochemische Prozesse die nur sehr schwer oder aber gar nicht mit elektrochemischen Methoden wie der Zyklovoltammetrie zu identifizieren sind sich mittels Mikrokolorimetrie sowohl qualitativ bewerten als auch quantitativ berechnen lassen.

Prozess	$\Delta_R S_{aq}$ $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Substitution von $\text{SO}_4(\text{ad})$ durch $\text{OH}(\text{ad})$	
A: $\text{SO}_4(\text{ad}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $2\text{OH}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	31
B: $\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $2\text{OH}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	190
Substitution von $\text{ClO}_4(\text{ad})$ durch $\text{OH}(\text{ad})$	
C: $\text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{OH}(\text{ad}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	150
Substitution von $\text{HSO}_4(\text{ad})$ durch $\text{OH}(\text{ad})$	
A: $\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{OH}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	101
B: $\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{OH}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	53
Substitution von $\text{SO}_4(\text{ad})$ durch $\text{O}(\text{ad})$	
A: $\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	101
B: $\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	259
Substitution von $\text{HSO}_4(\text{ad})$ durch $\text{O}(\text{ad})$	
A: $2\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$	272
B: $2\text{HSO}_4(\text{ad}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{ad}) + 4\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	589
Substitution von $\text{ClO}_4(\text{ad})$ durch $\text{O}(\text{ad})$	
C: $2\text{ClO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow$ $\text{O}(\text{ad}) + 2\text{ClO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$	371

Tabelle 4.6: Ladungsneutrale Substitutionsprozesse im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Ag auf Au(111) entnommen aus [75].

5 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus sulfathaltigen Lösungen auf Au(111)

Die Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) in sulfathaltigen Lösungen wurde in den letzten 30 Jahren sowohl mit Hilfe von *in-situ* Methoden wie Zyklovoltammetrie, Chronocoulometrie, Chronoamperometrie, STM, AFM, FTIR (engl. fourier transform infrared spectroscopy), EXAFS und QCM als auch mit *ex-situ* Methoden wie LEED, RHEED (engl. reflection high-energy electron diffraction) und AES intensiv untersucht [18, 19, 26, 31, 33, 72, 87–100]. Sie ist eine der wenigen Abscheidungsprozesse, bei welchen die Bedeckung der Oberfläche sowohl für die Cu-Kationen als auch die Anionen über einen begrenzten Potentialbereich der UPD zumindest teilweise bekannt ist und ein herausragendes Beispiel für den Einfluss von Anionen auf die Oberflächenstruktur der UPD [11, 95, 101, 102]. Die im Bereich der UPD vorherrschende Koadsorption von Cu^{2+} -Ionen und Anionen erschwerten dabei die Korrelation von Ladungsmessungen und Cu-Bedeckungsänderung. In sulfathaltigen Lösungen konnten die Kupferbedeckung und zum Teil die Sulfatbedeckung mittels XRS (engl. x-ray scattering spectroscopy) und EXAFS für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und die (1×1) Struktur der Cu-UPD und mittels QCM und AES auch über den gesamten Potentialbereich gemessen werden [31, 33, 96, 97]. Shi *et al.* haben in einer Reihe von elektrochemischen Untersuchungen die Gibbs-Adsorptionsisotherme für die Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) gemessen. Sie nutzten dabei aus, dass wenn man die Adsorption von Ionen über einen ausreichend

großen Potentialbereich untersucht, man ein Potential erreicht, an dem die zu untersuchende Spezies vollständig desorbiert ist. Nimmt man diese Messungen für verschiedene Konzentrationen der zu untersuchenden Spezies vor, so kann die Gibbs-Exzessenergie der adsorbierten Spezies aus der Ladungsdichte der Elektrode mit Hilfe einer speziellen Integrationsmethode berechnet werden [103]. Im Falle der Koadsorption von Anionen und Metallkationen sind mehrere solcher Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der zu untersuchenden adsorbierten Anionenspezies notwendig. Dabei haben sie in einer ersten Studie die Adsorption von Sulfat auf Au(111) ermittelt, bevor sie die Koadsorption von Anionen und Cu^{2+} -Ionen in einem Elektrolyt aus $0,1 \text{ M HClO}_4 / 1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 1 \cdot 10^{-5} \text{ M bis } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{SO}_4$ untersucht haben. Die Autoren konnten so die Bedeckung von Sulfat und Kupfer über den Potentialbereich der Cu-UPD berechnen [26, 72, 89, 104]. Theoretische Berechnungen der Cu-UPD auf Au(111) sind unter anderem von Blum und Huckaby in ihrem HB-Modell veröffentlicht. Die Autoren erweitern das Modell der Chemisorption auf kristallinen Oberflächen, das nur die Bindung jedes einzelnen Cu bzw. $\text{SO}_4(\text{ad})$ zur Metalloberfläche berücksichtigt, um die Wechselwirkungen dieser adsorbierten Spezies untereinander [105–108]. Später konnte das Modell unter Mitarbeit von Legault durch DFT-Rechnungen ergänzt werden [109]. Die experimentellen Erkenntnisse und die theoretische Modellvorstellung lieferten ein beinahe vollständiges Bild der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111). Bei näherem Vergleich der Literatur fällt auf, dass weiterhin die Frage nach der adsorbierten Anionenspezies in sulfathaltigen Lösungen sehr unterschiedlich beantwortet wird. Zhang *et al.* und Shi *et al.* geben als koadsorbierte Spezies Sulfat an, wohingegen Schneeweis *et al.* die koadsorbierte Spezies nicht weiter spezifizieren und von Sulfat und Hydrogensulfat sprechen [26, 30, 31]. Herrero *et al.* vermuten, dass die Bedeckung an Sulfat oder Hydrogensulfat auf Au(111) und einer mit Cu bedeckten Au(111) Elektrode gleich ist und keine Koadsorption von Cu^{2+} und einer Sulfatspezies stattfindet [68]. Außerdem geben einige Studien Grund zu der Annahme, dass es auch in sauren Lösungen zur Bildung von

Cu-Oberflächenoxiden kommen kann, was die Situation weiter verkompliziert [110–115]. Mit Hilfe der elektrochemischen Mikrokalorimetrie sollen im Rahmen dieser Arbeit die molaren Peltierwärmern der Cu-UPD und der Cu-Volumenabscheidung potentialabhängig untersucht werden, um den Beitrag von Anionenprozessen zur Reaktionsentropie zu quantifizieren und somit Rückschlüsse auf die beteiligten Anionenspezies und deren Bedeckung zu gewinnen. Die Ergebnisse zur Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) sind in verkürzter Form zum Teil in [116] veröffentlicht. In Abschnitt 5.1 werden zuerst die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytkonzentration und die experimentell verwendeten Arbeitselektroden präsentiert. Da in Abschnitt 5.3 die gemessenen molaren Peltierwärmern der Cu-Volumenabscheidung als Ausgangspunkt für die weitere Diskussion der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) verwendet werden, werden diese zuerst in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels wird noch einmal die Cu-Volumenabscheidung aufgegriffen und die möglichen Reaktionsmechanismen diskutiert. In Abb. 5.1 ist ein CV einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ zu sehen. Bei Potentialen von 0,4 V bis 0,3 V gegen Cu | Cu²⁺ sind ca. 0,2 ML an Sulfat auf der Au(111) Oberfläche adsorbiert, welches die bekannte ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) Struktur ausbildet [71, 72]. Die während der UPD I bei 0,3 V bis 0,15 V (C1) geflossene Ladung beträgt $-177 \mu\text{Ccm}^{-2}$, dies ist ca. 20 % geringer als die Ladungsmessungen, die von Zhang *et al.* vorgenommen wurden [31]. Aus *ex-situ* LEED Experimenten wurde im Bereich der UPD I eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Struktur abgeleitet, die sich mit der von Lipkowski *et al.* mit Chronocoulometrie bestimmten Bedeckung von 2/3 ML Cu-Atomen deckt [26, 31, 102]. Diese Struktur besteht aus wabenförmig angeordneten Cu-Atomen und Sulfatmoleküle. Die Sulfatmoleküle sind in den zentralen freien Plätzen der Cu-Waben koordiniert, wobei drei der Sauerstoffatome in Richtung der Elektrodenoberfläche zeigen und jeweils zwischen zwei Cu-Atomen der Cu-Wabe koordiniert sind. Das Sulfatmolekül steht über der Ebene der Cu-Waben [96, 97, 117]. In späteren Forschungsarbeiten wurde diese Struktur mit STM und AFM bestätigt

[11, 19, 91, 92]. Aus QCM-Messungen konnte die Koadsorption von Sulfat nachgewiesen werden [98]. Bei einem Potential, das negativ der UPD II aber positiv der Cu-Volumenabscheidung liegt, bildet sich eine (1×1) Cu-Schicht aus. Velez *et al.* konnten mit DFT Rechnungen zeigen, dass diese (1×1) Struktur nur thermodynamisch stabil ist, wenn auf dieser Struktur eine Sulfatschicht adsorbiert ist [96, 118]. Chronocoulometrische Messungen sowie AES-Experimente zeigen, dass für diese (1×1) Struktur eine verringerte Sulfatkonzentration gegenüber UPD I vorliegt [26, 31].

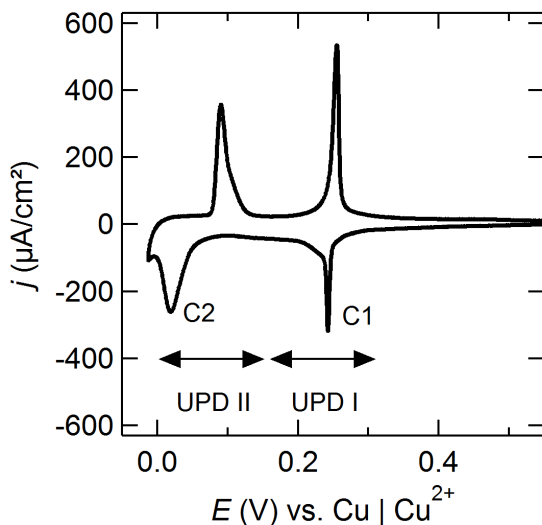


Bild 5.1: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{CuSO}_4/0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Referenzelektrode: Cu. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mVs^{-1} .

Das oben zitierte Gittergasmodell von Huckaby *et al.* für Cu und Sulfat konnte die Bedeckungsänderung und die mit STM gemessenen Strukturen erklären [31, 107, 109, 119]. Eine der ersten Studien zur Kinetik der UPD von Cu auf Au(111) in sulfathaltigen Lösungen von Hölzle *et al.* konnte zeigen, dass ein Phasenübergang erster Ordnung bei der Abscheidung und

Auflösung von Cu vorliegt. Sie entwickelten ein Modell, das parallel zur Adsorption einen Nukleation- und Wachstumsprozess beinhaltet. Beide Prozesse finden an unterschiedlichen Stellen der Elektrodenoberfläche statt. Die Nukleation wird als zweidimensionale spontane Nukleation mit konstanter Wachstumsrate beschrieben und der Übergang von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur zur einer vollen Monolage an Cu verläuft über die Bildung und das anschließende Wachstum der (1×1) Struktur. Gleichzeitig findet die Adsorption der Cu-Atome statt [120]. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben zur geflossenen Ladung über den gesamten Bereich des CVs (0,3 V bis 0 V) welche von $-350 \mu\text{C cm}^{-2}$ bis $-470 \mu\text{C cm}^{-2}$ reichen [89, 98]. Die Integration der Stromdichte des CV in Abb. 5.1 ergab eine Gesamtladung von $-433 \mu\text{C cm}^{-2}$. Die theoretische Ladungsmenge für die Abscheidung einer Monolage an zweifach positiv geladenen Ionen ohne Koadsorptions- und Doppelschichtladungsprozesse auf Au(111) beträgt $-444 \mu\text{C cm}^{-2}$. Lipkowski *et al.* konnte zeigen, dass eine Veränderung der Sulfatkonzentration von 0,01 mM auf 5 mM die Gesamtladungsmenge um ca. 5 % verändert [26, 104]. In perchlorathaltige Lösungen findet die UPD von Cu sehr viel langsamer statt, was durch das Fehlen einer ausgeprägten Stromspitze im Bereich der UPD in Abb. 5.8 zu erkennen ist. Die Abscheidung einer vollständigen Monolage an Cu kann in perchlorathaltigen Lösungen zwischen 10 min und 20 min benötigen [30]. Auch konnten unter anderem Behm *et al.* nachweisen, dass bereits kleinste Verunreinigungen an Cl^- die Struktur der UPD stark verändern, da Cl^- ein stark adsorbierendes Anion ist, dass im Bereich der UPD mit Cu koadsorbiert wird [30, 89, 121]. Bei einem Potential, das leicht negativ von UPD I ist, bildet sich eine (5×5) Struktur, die einer geordneten Schicht an Chlorid über der abgeschiedenen Cu-UPD zugeordnet werden kann [19]. QCM-Messungen auf Au(111) in 5 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösungen lassen vermuten, dass über den Verlauf der UPD ca. 30 % an ClO_4^- koadsorbiert werden. Die Autoren konnten ebenfalls feststellen, dass zwischen den mit negativem Potentialvorschub und positivem Potentialvorschub gemessenen Bedeckungen von Cu und ClO_4^- eine Hyste-

rese besteht, die auf unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Adsorption und der Desorption von Cu in perchlorathaltigen Lösungen hindeutet [33].

5.1 Experimentelles

Es wurden Kupfersulfat- und Kupferperchlorat-lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Die Kupfersulfatlösungen wurden mit Schwefelsäure oder Kaliumsulfat angesetzt um den Einfluss der Anionenspezies auf die Abscheidung zu untersuchen. In Tab. 5.1 sind die einzelnen Lösungen aufgelistet und ihrer berechneten Ionenkonzentrationen angegeben. Die Berechnung der Ionenkonzentration erfolgt dabei analog wie in Abschnitt 4.1 beschrieben und ist ebenfalls in [116] zu finden. Mit der Annahme, dass CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und HClO_4 vollständig dissoziiert vorliegen, und mit den molaren Leitfähigkeiten sowie den Dissoziationskonstanten von H_2SO_4 aus der Literatur können die jeweiligen Beiträge der Ionen zur gesamten Ionenleitfähigkeit berechnet werden [65, 77, 78]. Lindstrom *et al.* geben für eine reale Lösung die Ionenkonzentration für SO_4^{2-} in einer 0,1 M H_2SO_4 -Lösung mit ca. $0,025 \text{ mol l}^{-1}$ an, was somit über dem in dieser Arbeit, mit den oben genannten Annahmen, berechneten Wert liegt [76]. Alle Experimente wurden unter Ar Schutzatmosphäre durchgeführt. Die Lösungen wurden zuvor *ex-situ* mit Ar (99,999 %) entlüftet. Für die Untersuchung der UPD wurde als Arbeitselektrode, ein 200 nm dicker, (111) strukturierter Goldfilm, aufgetragen auf einem 50 μm dicken Saphirplättchen, verwendet. Es wurde zuvor keine zusätzliche Haftschrift aus Chrom aufgedampft, um mögliche Verunreinigungen durch Cr zu vermeiden. Durch das Fehlen der Chromhaftschrift kam es bei der Abscheidung und Auflösung von dicken Cu-Schichten in wenigen Fällen zur Ablösungen der aufgedampften Goldschicht vom Saphirplättchen, weshalb in Abschnitt 5.6 für die Untersuchung der Cu-Volumenabscheidung eine 50 μm dicke Cu-Folie verwendet wurde. In beiden Fällen wurde zwischen Arbeitselektrode und Sensor ein weiteres 50 μm dickes Saphirplättchen gelegt um mechanische Deformation des

Sensors durch Elektrostriktion zu vermeiden [58]. Die Kalibrierung der experimentell gewonnenen Daten wurde am Ende des Experiments mit einer 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung durchgeführt, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Elektrolyt	Ionenkonzentration mol L ⁻¹
D: 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4	$[Cu^{2+}] = 0,01$ $[H^+] = 0,1$ $[SO_4^{2-}] = 0,012$ $[HSO_4^-] = 0,098$
E: 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4	$[Cu^{2+}] = 0,01$ $[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ $[K^+] = 0,1$ $[SO_4^{2-}] = 0,11$ $[HSO_4^-] = 1,8 \cdot 10^{-3}$
F: 10 mM $Cu(ClO_4)_2$ / 0,1 M $HClO_4$	$[Cu^{2+}] = 0,01$ $[H^+] = 0,1$ $[ClO_4^-] = 0,12$
G: 100 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4	$[Cu^{2+}] = 0,1$ $[H^+] = 0,043$ $[SO_4^{2-}] = 0,043$ $[HSO_4^-] = 0,16$
H: 1 M $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4	$[Cu^{2+}] = 1$ $[H^+] = 2,6 \cdot 10^{-3}$ $[SO_4^{2-}] = 0,9$ $[HSO_4^-] = 0,2$

Tabelle 5.1: Berechnete Ionenkonzentration der in dieser Arbeit verwendeten Cu^{2+} -Lösungen.

Die molaren Peltierwärmen der verschiedenen Stadien der Cu-UPD (UPD I, UPD II) und der Cu-Volumenabscheidung wurden mit 10 ms langen Potentialpulsen mit wechselnder Amplitude bestimmt. Zusätzlich wurde mit der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten kontinuierliche Messmethode (anein-

andergereihte galvanostatische Strompulse) die molaren Peltierwärmen im Bereich zwischen UPD I und UPD II gemessen. Aus den mit galvanostatischen Strompulsen gemessenen Potentialvariationen wird die differentielle Kapazität ermittelt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Da die Stöchiometrie der Cu-UPD zunächst nicht bekannt ist, werden alle molaren Peltierwärmen pro Mol Elektronen, die im äußeren Stromkreis geflossen sind, angegeben und erhalten die Bezeichnung Π/n_e . Π ist dabei die molare Peltierwärme und n_e die „Elektronenwertigkeit“ also die Mol an Elektronen der entsprechenden Halbzellenreaktion. Ebenfalls unbekannt ist die koadsorbierte Sulfatspezies (HSO_4^- oder SO_4^{2-}) weshalb die Bedeckungen an Sulfatspezies in Monolage pro einwertigem Ion ($\text{ML}/|z|$) angegeben werden. Dabei ist $|z|$ die mittlere Ladung der adsorbierten Ionen. ML bezieht sich auf die dichtest gepackte Au(111) Oberfläche und entspricht einer Ladung von $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$ für die Abscheidung eines einwertig geladenes Ions. Der Begriff Sulfatspezies bezeichnet dabei explizit beide Spezies HSO_4^- und SO_4^{2-} . Die angegebenen Potentiale sind gegen das $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ Gleichgewichtspotential der jeweiligen Lösung gemessen.

5.2 Die Volumenabscheidung von Kupfer in säurehaltigen Elektrolyten

Für die Bestimmung der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung wurden Potentialpulseexperimente mit wechselnder Amplitude auf einem zuvor abgeschiedenen ca. 300 ML dicken Cu-Film durchgeführt. In Abb. 5.2 sind exemplarisch die Transiente für Potential (E), Stromdichte (j), Temperaturänderung (ΔT) und Wärmefluss (ϕ) der Volumenabscheidung in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung aufgetragen. Vor Beginn des Experiments wurde das Gleichgewichtspotential von $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ eingestellt. Die Pulsamplitude betrug 50 mV. Integration der Stromtransiente ergab eine geflossene Ladung von $-23,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ während der Pulsdauer von 10 ms was einer Abscheidung von ca. 5 % einer ML an Cu entspricht. Das Potential rela-

xiert innerhalb der nächsten 50 ms auf das Ausgangspotential zurück. Die Temperaturtransiente steigt zunächst während der Pulsdauer von 10 ms an und fällt erst anschließend ab. Die negative Temperaturantwort des Sensor-Elektrodenaufbaus erreicht bei $t = 40$ ms ihr Minimum und relaxiert im Verlauf der Datenaufzeichnung von 1 s Dauer langsam auf Null (nicht gezeigt).

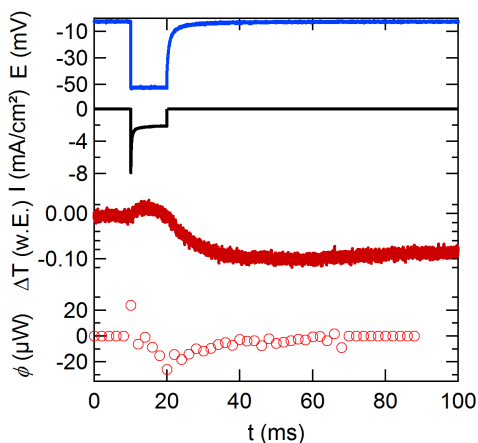


Bild 5.2: Transienten von Potential (E), Stromdichte (j), Temperaturänderung (ΔT) und Wärmefluss (ϕ) der Cu-Volumenabscheidung auf einem zuvor abgeschiedenen ca. 300 ML dicken Cu-Film in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung.

Wie in Tab. 5.2 zu sehen ist, wird für die theoretisch berechnete molare Peltierwärme (Π/n_e calc.) ein positiver Wert erwartet und damit eine negative Temperaturantwort für die kathodische Reaktion. Ein verzögerter „Kälteeintrag“ auf Grund einer geringen Wärmeleitfähigkeit des Sensor-Elektrodenaufbaus wurde durch einen Vergleich der Temperaturantwort eines 10 ms langen Laserpuls ausgeschlossen. Die Temperaturantwort des Laserpulses zeigte keine Verzögerung. Der Grund der Verzögerung des „Kälteeintrags“ muss also in der Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion liegen, wobei

zu beachten ist, dass nach Ende des Potentialpuls bei $t = 20\text{ms}$ auf das offene Zellpotential geschaltet wird und damit über den äußeren Stromkreis keine Elektronen fließen können. Damit die Abscheidung von Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) nach Ende des Potentialpuls stattfinden kann, müssen die benötigten Elektronen somit aus mindestens einem weiteren Prozess zur Verfügung gestellt werden. Ebenso muss die zu Beginn des elektrochemischen Pulses aufgezeichnete positive Temperaturantwort berücksichtigt werden, die auf Transportprozesse zu Beginn der elektrochemischen Reaktion (Transportwärme: in diesem Elektrolyten positiv) oder auf einen möglichen zweiten vorgelagerten Prozess mit negativer Reaktionsentropie (positive Temperaturantwort) zurückgeführt werden könnte. Eine Diskussion über mögliche Prozesse und die Auswirkungen auf die Cu-Abscheidung werden daher in Abschnitt 5.6 behandelt. Für die Bestimmung der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung interessiert nur die Gesamtwärme während der Abscheidung. Zu deren Bestimmung wurde wie in Abschnitt 3.3 beschrieben die Temperaturtransiente durch Überlagerung von 20 aufeinanderfolgenden Laserpulsen mit einer Dauer von 2 ms rekonstruiert. Die einzelnen kalibrierten Amplituden dieser Laserpulse sind als Wärmefluss ϕ im unteren Teil der Abb. 5.2 zu sehen. Die Anpassung der Temperaturtransiente erfolgte im Bereich von 10 ms bis 80 ms. Die Integration des Wärmeflusses ergibt die Gesamtwärme während der elektrochemischen Reaktion und kann durch die während der Pulsdauer geflossene Ladung dividiert werden, um so die ladungsnormierte Wärme zu erhalten. Es zeigte sich, dass in allen Lösungen (Tab. 5.1) sowohl für die Volumenabscheidung als auch die Volumenauflösung von Cu die Bestimmung der Gesamtwärme der elektrochemischen Reaktion nötig war, um eine möglichst genaue molare Peltierwärme zu bestimmen. In Abb. 5.3 sind die so gewonnenen molaren Wärmen der Cu-Volumenabscheidung gegen das angelegte Überpotential aufgetragen. Es zeigt sich, dass für negative Überpotentiale, also die Abscheidung von Cu, insgesamt eine Abkühlung der Elektrode und umgekehrt eine Erwärmung für positive Überpotentiale stattfindet. Es wurden ca. 60 Potentialpulse mit

veränderlicher Amplitude angelegt, um die molare Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung zu bestimmen. Sowohl die berechneten molaren Peltierwärmen als auch die gemessenen molaren Peltierwärmen sind in allen Elektrolytlösungen positiv (siehe Tab. 5.2).

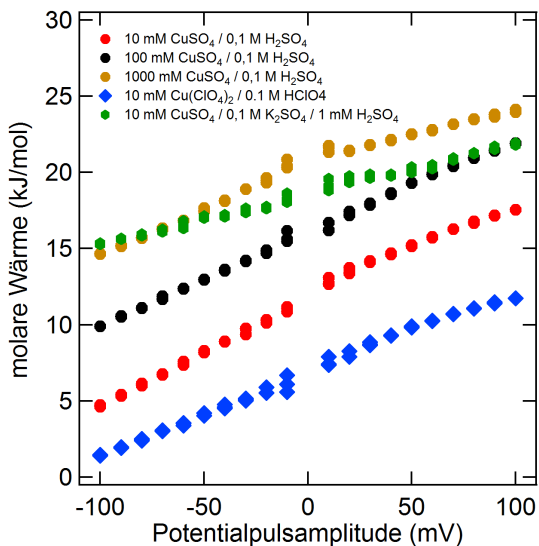


Bild 5.3: Molare Wärmen aufgetragen gegenüber dem angelegten Überpotential für die Volumenabscheidung von Cu auf einem zuvor abgeschiedenen 200 bis 300 ML dicken Cu-Film. Farbgebung siehe Legende (vgl. Tab. 5.1).

Bei der Abscheidung von Cu^{2+} auf der Elektrodenoberfläche findet eine Abkühlung der Elektrode statt, die sich für Lösung D aus der „Kälte“ der elektrochemischen Abscheidung und der Wärme der negativen Transportentropie zusammensetzt. Eine Abkühlung der Elektrode bedeutet, in der in dieser Arbeit festgelegten Vorzeichenkonvention, eine Entropiezunahme, wobei auch hier wieder beide entropischen Beiträge (Freisetzen der Hydrat-schale und Festsetzen der Metallkationen) beachtet werden müssen. Da für die kathodische Reaktion, also die Abscheidung von Cu, insgesamt die Entro-

pie zunimmt, ist der Entropiegewinn durch das Freisetzen der Hydratschale der Cu^{2+} -Kationen größer als der Entropieverlust durch das Festsetzen der Cu^{2+} -Kationen an der Elektrodenoberfläche (vgl. hierzu die Beschreibung zur Abscheidung von Ag in Abschnitt 4.2 bei der, im Gegensatz zur Entropiezunahme bei der Cu-Abscheidung, eine Entropieabnahme beobachtet wurde). Mit Hilfe von Gl. 2.13 und der Erweiterung um die in der Halbzellenreaktion beteiligten Elektronen n_e ergibt sich für die molare Peltierwärme folgender Ausdruck:

$$\frac{\Pi}{n_e} = T \frac{\Delta_R S}{n_e} + Q_{\text{Trans.}} = T \frac{\Delta_R S}{n_e} - T \sum \frac{t_i}{z_i} \hat{s}_i - T \hat{s}_{e^-} \quad (5.1)$$

Da die Transportentropie $Q_{\text{Trans.}}$, wie in Gl. 2.14 zu sehen, bereits auf die Ladungszahl der verschiedenen Spezies normiert ist, muss diese nicht um n_e erweitert werden. Die Reaktionsentropie wird aus den absoluten Entropien von Cu, Elektronen und Cu^{2+} in Lösung berechnet. Die Entropie von Cu beträgt $33,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [79]. Die absolute Standardentropie von Cu^{2+} wird von Marcus mit $-144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angegeben (um den Wert des Protons korrigierte, molare Standardentropie, vgl. Abschnitt 4.2) [51]. Die Berechnung der absoluten molaren Entropie von Cu^{2+} in Lösung erfolgt mit Hilfe von Gl. 2.12 unter der Voraussetzung einer idealen Lösung und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität (siehe hierzu Abschnitt 4.2). Die Standardentropie der Elektronen in Metallen kann vernachlässigt werden, da ihr Beitrag zu Π/n_e bei der Cu-Volumenabscheidung ca. $0,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt und damit deutlich kleiner ist als die Messgenauigkeit der Temperaturmessung [53]. Für eine 10 mM Cu^{2+} -Lösung kann der Beitrag der Reaktionsentropie zur molaren Peltierwärme bei $T = 300 \text{ K}$ und $n_e = 2$ wie folgt berechnet werden:

$$\frac{T}{n_e} \cdot \left(33,2 \frac{\text{J}}{\text{molK}} - \left(-144 \frac{\text{J}}{\text{molK}} - R \ln \frac{10 \text{ mM}}{1 \text{ M}} \right) \right) = 20,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad .$$

In Tab. 5.2 sind die so berechneten Beiträge der Reaktionsentropie zur molaren Peltierwärme in der ersten Spalte angegeben. Die in Klammer stehenden Werte sind die Beiträge der Reaktionsentropie zur molaren Peltierwärme unter Berücksichtigung der Aktivitäten der Cu^{2+} -Ionen in der Lösung. Die Aktivität für eine 10 mM CuSO_4 -Lösung ist 0,004, 0,016 (100 mM CuSO_4) und 0,047 in (1 M CuSO_4) [122]. Wie zu erwarten, weichen für hohe Konzentration an Cu^{2+} diese Werte von denen für eine ideale Lösung ab. Dabei ist zu beachten, dass die Aktivitäten für CuSO_4 -Lösungen ohne Zugabe von K_2SO_4 oder H_2SO_4 angegeben sind. Die aus den Aktivitäten berechneten molaren Peltierwärmen dienen daher nur als Vergleich zu den berechneten molaren Peltierwärmen, die aus den Konzentrationsangaben ermittelt wurden. Zur Berechnung der Transportwärme Q_{Trans} nach Gl. 2.14 wurden zuerst die einzelnen Hittorf'schen Überföhrungszahlen aus den Grenzleitfähigkeiten der Ionen berechnet (siehe hierzu Gl. 4.3). Die Grenzleitfähigkeit in $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq.}^{-1}$ sind $\lambda_i^0(\text{Cu}^{2+}) = 53,9$, $\lambda_i^0(\text{H}^+) = 349,8$, $\lambda_i^0(\text{K}^+) = 73,5$, $\lambda_i^0(\text{HSO}_4^-) = 51,2$, $\lambda_i^0(\text{ClO}_4^-) = 67,4$ und $\lambda_i^0(\text{SO}_4^{2-}) = 80$ [77, 78, 123]. Mit Hilfe der Transportwärmern von Agar *et al.* und Ozeki *et al.* können die Transportentropien (\hat{s}_i) der einzelnen Ionen berechnet werden [48, 53]. Die zur Berechnung verwendeten Transportentropien der solvatisierten Spezies sind $\hat{s}_i(\text{H}^+) = 43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in einer 0,1 M-Lösung, $\hat{s}_i(\text{SO}_4^{2-}) = 27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für eine unendlich verdünnte Lösung, sowie $\hat{s}_i(\text{K}^+) = 6,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\hat{s}_i(\text{ClO}_4^-) = -3,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\hat{s}_i(\text{Cu}^{2+}) = -1,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für eine 0,01 M-Lösung. Auf Grund eines fehlenden Literaturwerts für $\hat{s}_i(\text{HSO}_4^-)$ wurde die Transportentropie von ClO_4^- angenommen. Da die theoretisch berechneten molaren Peltierwärmern $\Pi/n_e \text{ calc.}$ von den berechneten Transportentropien abhängen, sind diese fehlerbehaftet. Die angegebene Transportentropien sind konzentrationsabhängig und beziehen sich teilweise auf unendlich verdünnte Lösungen oder am Beispiel von $\hat{s}_i(\text{H}^+)$ auf eine 0,1 M-Lösung, was für die hydrogensulfathaltige und perchlorathaltige Lösungen zutrifft; im Falle der höher konzentrierten Cu^{2+} -Lösungen oder der sulfathaltigen Lösung (E) weicht die Konzentration von

H^+ in diesen Lösungen von 0,1 M ab. Durch die Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Transportentropien könnte sich für die Lösungen E, G und H eine Abweichung der theoretischen molaren Peltierwärmern von den experimentell bestimmten molaren Peltierwärmern ergeben.

Elektrolyt	$\frac{T}{n_e} \Delta_R S$ (calc.) kJ mol ⁻¹	$Q_{\text{Trans.}}$ (calc.) kJ mol ⁻¹	$\frac{\Pi}{n_e}$ (calc.) kJ mol ⁻¹	$\frac{\Pi}{n_e}$ (exp.) kJ mol ⁻¹
D:	20,7 (19,6)	-8,4	12,3 (11,2)	11
E:	20,7 (19,6)	1,2	21,9 (20,8)	18,5
F:	20,7 (19,6)	-10,2	10,5 (9,4)	6,6
G:	23,6 (21,2)	-3,2	20,4 (18)	15,8
H:	26,4 (22,6)	2,4	28,8 (25)	19,8

Tabelle 5.2: Berechnete Reaktionsentropien, Transportentropien und die daraus resultierenden theoretischen molaren Peltierwärmern (Π/n_e calc.), sowie die experimentell bestimmten molaren Peltierwärmern (Π/n_e exp.) der Cu-Volumenabscheidung.

Vergleicht man die Transportentropien der einzelnen Spezies miteinander so fällt auf, dass die Transportentropien von H^+ und SO_4^{2-} den größten Anteil an der berechneten Transportwärme haben. Mit Gl. 5.1 lässt sich anschließend die theoretische molare Peltierwärme Π/n_e calc. berechnen. In der letzten Spalte von Tab. 5.2 sind die experimentell ermittelten molaren Peltierwärmern der einzelnen Lösungen angegeben (aus der Bestimmung der Gesamtwärme der elektrochemischen Reaktion durch Rekonstruktion der Temperaturtransiente durch Überlagerung von 20 aufeinanderfolgenden Laserpulsen). Für die Lösung D sind diese aus vier Experimenten mit insgesamt acht Potentialpulsserien, für Lösung B über den Verlauf von drei Experimenten mit insgesamt fünf Potentialpulsserien und für Lösung C in einem Experiment mit zwei Potentialpulsserien ermittelt. Lösung D und E wurden in

Experimenten mit jeweils zwei Potentialpulsserien gemessen. Die Standardabweichung zwischen den einzeln ermittelten molaren Peltierwärmern ist ca. $0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Trotz der oben gemachten Annahmen für die einzelnen Transportentropien stimmen die theoretisch berechneten mit den experimentell ermittelten molaren Peltierwärmern für eine Lösung mit 10 mM CuSO_4 gut überein. Die Abweichung für höher konzentrierte Cu^{2+} -Lösungen sind auf die zur Berechnung verwendeten einzelnen Aktivitäten einer idealen Lösung zurückzuführen und auf die weiter oben diskutierten Konzentrationsabhängigkeit der Transportentropien. Geht man von einer nicht idealen Lösung aus, würde sich die Aktivität von Cu^{2+} weiter verringern und damit auch die theoretische molare Peltierwärme. In einem ersten Schritt sollen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen molaren Peltierwärmern in sulfathaltigen Elektrolyten mit Daten aus der Literatur verglichen werden.

In diesem Arbeitskreis wurde die molare Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung in vorherigen mikrokalorimetrischen Experimenten in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung aus der maximalen Temperaturänderung der Elektrode am Ende des Potentialpuls (bei $t = 20 \text{ ms}$) auf $\Pi / n_e = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt [60]. Wie bereits in Abb. 5.2 gezeigt, ergibt sich bei der Abscheidung von Cu sowohl in sulfathaltigen als auch in perchlorathaltigen Lösungen eine Verzögerung des Wärmeeintrags. In früheren Arbeiten wurde aus den Temperaturtransienten die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur zu Beginn des Experiments bei $t = 10 \text{ ms}$ und der Temperatur zum Zeitpunkt $t = 20 \text{ ms}$ bestimmt. Mit diesem Vorgehen würde man am Beispiel von Abb. 5.2 eine zu geringe molare Wärme messen. Die molaren Wärmen (rote Kreise) in Abb. 5.3 würden sich zu geringeren Werten verschieben und dadurch auch die molare Peltierwärme der elektrochemischen Reaktion. Vergleicht man die beiden Auswertungsarten (Temperaturdifferenz am Ende des Puls bei $t = 20 \text{ ms}$ und Bestimmung der Gesamtwärme mit Überlagerung von Laserpulsen) ergab sich für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Verschiebung der molaren Peltierwärme um ca. 6 kJ mol^{-1} . Die in Tab. 5.2 angegebene

molare Peltierwärme von $19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ in einer $1 \text{ M CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung lässt sich mit den von Lange *et al.* als auch von Ozeki *et al.* gemessenen molaren Peltierwärmen von 22 kJ mol^{-1} bis $22,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ in einer 1 M CuSO_4 -Lösung vergleichen [42, 53]. Die Transportwärme in Lösung H und in den von Lange *et al.* und Ozeki *et al.* verwendeten Lösungen wird durch die hohe Konzentration von SO_4^{2-} und Cu^{2+} und den daraus resultierenden hohen Hittorf'schen Überführungszahlen und den Transportentropien $\hat{s}_i(\text{SO}_4^{2-}) = 27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\hat{s}_i(\text{Cu}^{2+}) = -1,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Die geringe Veränderung der SO_4^{2-} und HSO_4^- Konzentration durch Zugabe von $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in Lösung H kann zur Berechnung der Transportwärme vernachlässigt werden.

Ebenso können die in Tab. 5.2 angegebenen Werte für eine $10 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung mit Literaturdaten verglichen werden und eine Erklärung für die Abweichung der gemessenen molaren Peltierwärme von der theoretisch berechneten molaren Peltierwärme angestrebt werden. In perchlorathaltigen Lösungen findet die Abscheidung von Cu im Bereich der UPD deutlich langsamer statt, was möglicherweise auch auf die Volumenabscheidung in perchlorathaltigen Lösungen zutreffen könnte [30]. Trotz der Bestimmung der Gesamtwärme der elektrochemischen Reaktion aus der Überlagerung von 20 Laserpulsen könnte es möglich sein, dass die Gesamtwärme zu gering gemessen wird, da die Abscheidung nur sehr langsam stattfindet und somit die Gesamtwärme nicht innerhalb der ersten 100 ms erfasst werden kann. Ein teilweise hydratisiertes Cu-Kation würde den Entropiegewinn durch das Freisetzen der Hydratschale verringern und damit auch die gemessene molare Wärme der elektrochemischen Reaktion. Weiterhin ist zu beachten, dass die zur Berechnung der Transportwärme verwendete Transportentropie für ClO_4^- für eine $0,01 \text{ M}$ -Lösung angegeben ist. Vergleicht man die molare Peltierwärme von $6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ in einer $10 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung mit dem von Ozeki *et al.* in einer $10 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung bestimmten Wert von $5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, so zeigt sich, dass die Abweichung zwischen den molaren Peltierwärmen nicht durch

die erhöhten Konzentrationen von H^+ und ClO_4^- , die insgesamt die molare Peltierwärme verringern, erklärbar sind [53]. Nimmt man zur Berechnung der Transportwärme in einer 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 1 M HClO_4 -Lösung (Ozeki *et al.*) die gleichen Transportentropien für ClO_4^- , H^+ und Cu^{2+} an, die in dieser Arbeit verwendet wurden, erhöht sich die Transportwärme um ca. $0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.3 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) im Bereich der UPD I

Die molare Peltierwärme im Bereich der UPD I soll in einem ersten Schritt mit den molaren Peltierwärmen in der Cu-Volumenabscheidung verglichen werden, um so mögliche weitere Prozesse im Bereich der UPD I zu identifizieren (vgl. hierzu das ähnliche Vorgehen bei der UPD von Ag auf Au(111) in Abschnitt 4.2.1). Durch einen Vergleich der molaren Peltierwärmen der beiden sulfatspezieshaltigen Lösungen (Lösung D: höhere Konzentration an HSO_4^- als an SO_4^{2-} und Lösung E: höhere Konzentration an SO_4^{2-} als an HSO_4^-) werden dann Rückschlüsse auf die beteiligte Anionen gezogen. Berücksichtigt man weiterhin die gemessenen molaren Peltierwärmen in perchlorathaltigen Lösungen (Lösung F), so können in der weiteren Diskussion auch die Prozesse im Bereich der UPD II (Abschnitt 5.4) identifiziert werden. Zur Bestimmung der molaren Peltierwärmen im Bereich der UPD I und UPD II wurde die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte kontinuierliche Messmethode verwendet. Ausgehend von einem Startpotential von ca. 0,4 V werden negative galvanostatische Strompulse mit einer Amplitude von $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ und einer Dauer von 10 ms aufgeprägt, wodurch sich die Bedeckung an Cu um ca. 1 % pro Puls verändert. Es waren ca. 100 negative galvanostatische Pulse nötig, um den Potentialbereich der Cu-UPD zu durchlaufen. Zwischen den einzelnen Pulsen befindet sich die elektrochemische Zelle für ca. 1,2 s im OCP Modus. Mit jedem Puls schreitet die Abscheidung von Cu weiter voran und ein neues Gleichgewichtspotential stellt sich ein. Für die beiden

sulfathaltigen Lösung A und B betrug das angelegte Überpotential für einen Puls ca. 10 mV, wodurch sich ein irreversibler Wärmebeitrag zur gesamten molaren Peltierwärme von weniger als 1 kJ mol^{-1} ergibt. Wird anstelle der Temperaturänderung am Ende des Pulses der Wärmefluss bestimmt, wie bei der Cu-Volumenabscheidung beschrieben, so ergibt das Integral des Wärmeflusses über den Bereich von 10 ms bis 80 ms dividiert durch die geflossene Ladung die molare Wärme der Reaktion. In Abb. 5.4 sind die so gewonnenen molaren Peltierwärmen der Cu-UPD auf Au(111) in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sowie das zugehörige Zyklovoltammogramm dargestellt. Die molaren Peltierwärmen wurden dabei gegen das individuelle Startpotential, jedes einzelnen galvanostatischen Pulses aufgetragen. Das Startpotential entspricht dabei ungefähr dem Gleichgewichtspotential der zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Zusammensetzung der Grenzfläche (vgl. Abschnitt 3.2.1). Kontinuierliche negative (blaue Dreiecke) und positive (rote Dreiecke) galvanostatische Pulse sind zusammen mit den molaren Peltierwärmen der Cu-Volumenabscheidung (graue Raute) und den mittels Potentialpulsen mit veränderlicher Amplitude bestimmten molaren Peltierwärmen (graue Kreise) aufgetragen. Das zuvor festgelegte konstante Startpotential der Potentialpulsexperimente für UPD I, UPD II und Cu-Volumenabscheidung bestimmt dabei die Position dieser Daten auf der Potentialachse. Im mittleren Teil des Graphen ist die differentielle Kapazität, welche aus den jeweiligen Potentialdifferenzen zweier aufeinanderfolgender kontinuierlicher galvanostatischer Pulse ermittelt wurde, aufgetragen. In Abb. 5.5 sind die analog gewonnenen Messdaten für eine stark sulfathaltige Lösung (E) aufgetragen. In beiden Abbildung ist zu erkennen, dass die Maxima der differentiellen Kapazität im Bereich der (1×1) Cu-UPD Bildung (UPD II) im Potentialbereich zwischen den im CV gemessenen kathodischen und anodischen Stromspitzen liegt. Auch erscheinen die Kapazitätsspitzen im Bereich der UPD I ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° deutlich schärfer als in den jeweiligen Zyklovoltammogrammen. In beiden Bereichen nimmt der elektrochemische Umsatz zu und damit die Potentialdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden galvanostatischen Pulsen

ab. Die „Vorschubgeschwindigkeit“ des Potentials verringert sich also bei großen Strömen (starke Umstrukturierungen der Oberfläche) da sich das Oberflächensystem nahe am elektrochemischen Gleichgewicht befindet.

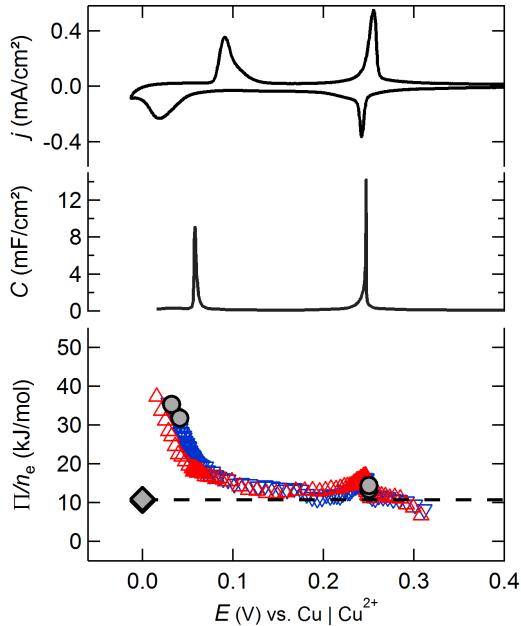


Bild 5.4: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode und differentielle Kapazität C in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung. Referenzelektrode: Cu. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue und rote Dreiecke (kontinuierliche galvanostatische Pulse) gekennzeichnet. Die molare Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung ist als graue Raute gekennzeichnet. Graue Kreise stellen die mittels Potentialpulsen ermittelten molaren Peltierwärmen von UPD I und UPD II dar. Angelehnt an [116].

Für die Abscheidung der UPD I waren in der Regel ca. 50 kontinuierliche Strompulse nötig. Es dauerte folglich ca. 60 s um diesen Bereich zu durchlaufen. Die in diesen beiden Bereichen stattfindende Umstrukturierung der Oberfläche hat somit genügend Zeit damit sich das neue Gleichgewicht

an der Elektrodenoberfläche einstellen kann. Im Vergleich hierzu wird bei der Aufnahme des CVs bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} der Bereich der UPD I in ca. 2 s bis 3 s durchlaufen, die Umstrukturierung der Oberfläche beim Durchlaufen dieses Bereichs ist daher noch nicht abgeschlossen. Im jeweiligen Elektrolyt sind die mit positiven und mit negativen galvanostatischen Pulsen gemessenen molaren Peltierwärmen beinahe identisch. Abweichung sind gerade in Bereichen mit kleinem elektrochemischem Umsatz festzustellen. Dies deutet auf langsame elektrochemische Ladungsübertragung oder verzögerte Strukturierungsprozesse an der Elektrodenoberfläche in den Zwischenbereichen der UPD hin.

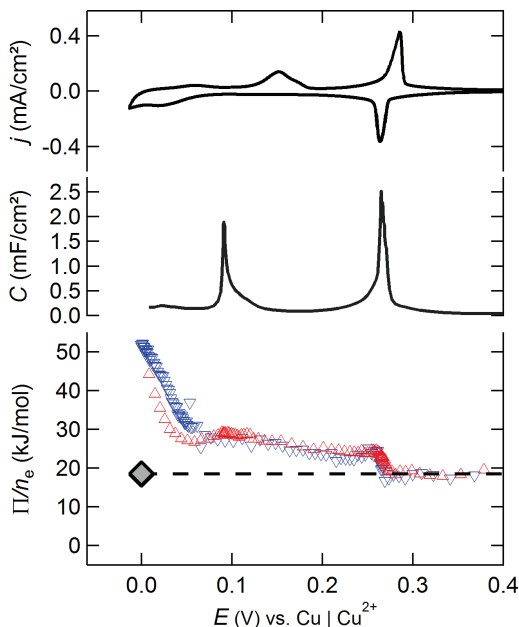
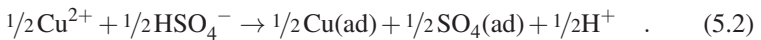


Bild 5.5: Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode und differentielle Kapazität C in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$. Referenzelektrode: Cu. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue und rote Dreiecke (kontinuierliche galvanostatische Pulse) gekennzeichnet. Die molare Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung ist als graue Raute gekennzeichnet. Angelehnt an [116].

In beiden Elektrolytlösungen ist die molare Peltierwärme im Bereich der UPD I größer als die molare Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung. Eine erhöhte molare Peltierwärme in diesem Bereich bedeutet, dass zusätzlich zur „Kälte“ der elektrochemischen Kupferabscheidung (vgl. Abschnitt 5.2) ein weiterer Prozess stattfinden muss, der die Oberfläche der Elektrode weiter abkühlt. Eine Abkühlung der Elektrode bei einem negativen Potentialpuls bedeutet, dass dieser weitere Prozess eine positive Reaktionsentropie besitzen muss. Die beiden elektrochemischen Prozesse können in den Prozess der Faradayschen Cu-Abscheidung ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(ad)}$) mit einem Elektronenübertrag von $n_e = 2$ und einen weiteren ladungsneutralen Prozess aufgeteilt werden. Nimmt man an, dass dieser zweite Prozess die Koadsorption von Cu^{2+} und einer der beiden Sulfatspezies ist, so muss beachtet werden, dass die Art der beteiligten Sulfatspezies an diesem zweiten Prozess von vorneherein nicht bekannt ist, und es müssen für alle möglichen Prozesse die in Tab. 5.1 angegebenen Ionenkonzentrationen berücksichtigt werden. In 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung wäre beispielsweise für die Adsorption von SO_4^{2-} eine Deprotonierung des in der Lösung vorherrschenden HSO_4^- notwendig. Der gesamte ladungsneutrale Koadsorptionsprozess lautet dementsprechend



Da die Transportentropie bereits in der Faradayschen Abscheidung von Cu beinhaltet ist, ergibt sich die gemessene molare Peltierwärme im Bereich von UPD I ($\Pi_{\text{UPD I}}/n_e$) aus der molaren Peltierwärme der Cu-Abscheidung (Π_{Cu}/n_e) und einem Beitrag (α) der Reaktionsentropie des ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses ($\Delta_R S_{\text{koad.}}$) zur Reaktionsentropie der Halbzelle.

$$\frac{\Pi_{\text{UPD I}}(E)}{n_e} = \frac{\Pi_{\text{Cu}}}{n_e} + \alpha(E)T\Delta_R S_{\text{koad.}} \quad (5.3)$$

Wie bereits weiter oben erwähnt, wird die Bedeckung von Cu am Ende der UPD I mit 2/3 ML gefunden. Diese setzt sich zum einen aus der Faradayschen Abscheidung von Cu^{2+} , die über die geflossene Ladung bestimmt wird, und zum anderen aus einer variablen Cu-Menge des ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses zusammen. Um die Menge des zusätzlich abgeschiedenen Cu des ladungsneutralen Prozesses zu bestimmen, wird angenommen, dass sich im Bereich der UPD I der Reaktionsmechanismus der Koadsorption nicht ändert und somit die Reaktionsentropie des Koadsorptionsprozesses konstant ist. Weiterhin kann man annehmen, dass sich die Entropie des abgeschiedenen Cu im Bereich der UPD I nicht von der Entropie im Bereich der Cu-Volumenabscheidung unterscheidet, da die Reaktionsentropie der Cu-Abscheidung im Wesentlichen durch das Freisetzen der Hydratschale der Cu^{2+} -Kationen bestimmt wird. Die Differenz der molaren Peltierwärme im Bereich der UPD I und der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung ist proportional zu $\alpha(E)$ und somit zur zusätzlich abgeschiedenen Menge an Cu durch den Koadsorptionsprozess bezogen auf den Umsatz der Cu^{2+} -Abscheidung. Durch Integration dieser zusätzlich abgeschiedenen Cu-Menge und Addition zur, aus der geflossenen Ladung bestimmten, Faradayschen abgeschiedenen Cu-Menge erhält man die Gesamtmenge an abgeschiedenem Cu im Bereich der UPD I. Als untere Integrationsgrenze wird ein Potential von 0,33 V, das leicht positiv der UPD I liegt, gewählt, an dem noch keine Abscheidung von Cu stattfindet und die Bedeckung sowohl für Lösung A als auch B Null ist [26, 72].

$$\frac{\Theta}{n_e} = \frac{1}{44} \text{ML} \mu \text{C}^{-1} |z|^{-1} \cdot \int_{q(0,33 \text{ V})}^{q(0,15 \text{ V})} 1 + \alpha(E(q)) dq \quad (5.4)$$

Mit Hilfe von Gl. 5.4 kann die Gesamtmenge (Θ/n_e) an abgeschiedenem Cu in einer hydrogensulfathaltigen Lösung (Integrationsgrenze: 0,15 V) berechnet werden. Der in Gl. 5.4 verwendete Faktor berücksichtigt die Fläche der

WE ($0,2 \text{ cm}^2$) und die für die Abscheidung einer Monolage eines einwertigen Ions benötigte Ladung von $-222 \mu\text{C cm}^{-2}$. Die Reaktionsentropie des Koadsorptionsprozesses ($\Delta_R S_{\text{koad.}}$) erhält man durch die Bedingung, dass am Ende der UPD I eine Bedeckung von $2/3 \text{ ML}$ vorliegen muss (in Gl. 5.4 gilt $\Theta/n_e = 4/3 \text{ ML} |z|^{-1}$). In Abb. 5.6 sind die erhaltene Bedeckung für Cu und die noch unbekannte Sulfatspezies auf Au(111) in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung enthalten.

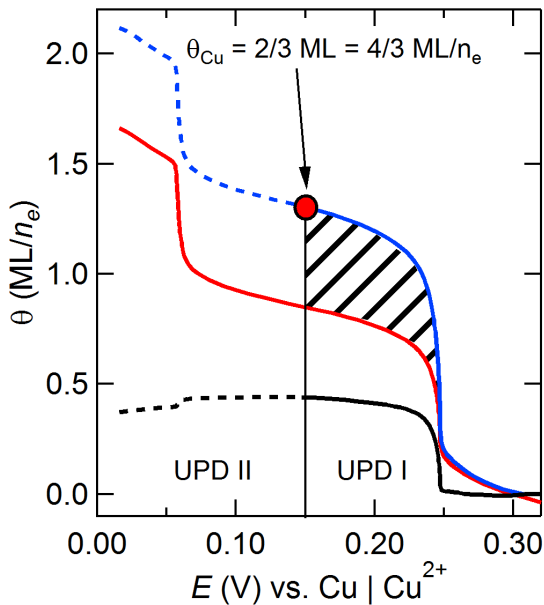


Bild 5.6: Bedeckungen von Cu ermittelt aus der geflossenen Ladung (rote Linie), sowie die Bedeckung an Cu einschließlich des ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses (blaue Linie) und die Bedeckung der Sulfatspezies (schwarze Linie) auf Au(111) in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Angelehnt an [116].

Die Cu-Bedeckung ist dabei aufgeteilt in den Anteil der Cu-Bedeckung aus dem Faradayschen Abscheidungsprozess, berechnet aus der geflossenen Ladung (rote Linie), und die insgesamt erhaltene Cu-Bedeckung einschließlich

des ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses (blaue Linie). Die Bedeckung der Sulfatspezies ist als schwarze Linie gekennzeichnet. Abb. 5.7 zeigt die Bedeckung auf Au(111) in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M K₂SO₄ / 1 mM H₂SO₄-Lösung. Als Stützpunkt der Bedeckung von Cu von 2/3 ML wurde für beide Lösungen ein Potential gewählt, welches sich in der Mitte der jeweiligen Kapazitätskurven in Abb. 5.4 und 5.5 befindet, was mit den von Lipkowski *et al.* gemessenen potentialabhängigen Cu-Bedeckung in einer 1 mM Cu(ClO₄)₂ / 0,1 M HClO₄ / 1 mM K₂SO₄-Lösung übereinstimmt [26].

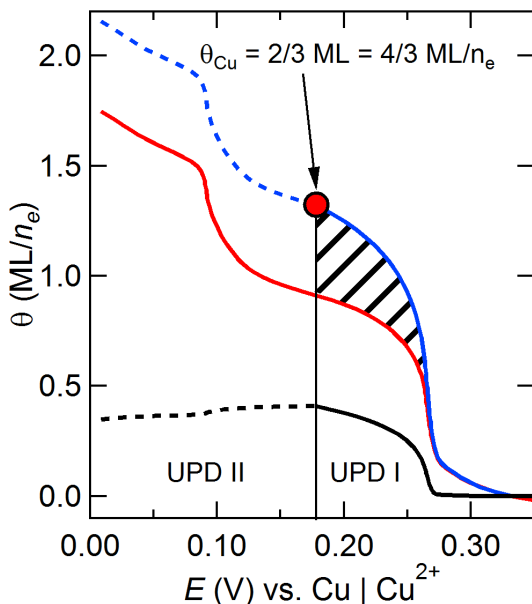


Bild 5.7: Bedeckungen von Cu ermittelt aus der geflossenen Ladung (rote Linie), sowie die Bedeckung von Cu einschließlich des ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses (blaue Linie) und die Bedeckung der Sulfatspezies (schwarze Linie) auf Au(111) in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M K₂SO₄ / 1 mM H₂SO₄-Lösung. Angelehnt an [116].

Für Lösung D (hohe Konzentration an HSO₄⁻) wurde $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für Lösung E (niedrige Konzentration an HSO₄⁻) $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$

ermittelt. Lipkowski *et al.* haben bereits bei der Bestimmung der Gibbs-Isothermen von Cu^{2+} in Lösungen mit geringer Sulfatkonzentration darauf hingewiesen, dass die Abscheidung von Cu langsam ist und sich ein Adsorptionsgleichgewicht erst nach ca. zehn min eingestellt hat. In ihren Forschungsarbeiten verwenden die Autoren deshalb positive Potentialsprünge um die Bedeckung von Cu und SO_4^{2-} zu bestimmen. Um mögliche Fehler, die durch die langsame Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der Koadsorption entstehen können, zu vermeiden, wurden die Bedeckung in Abb. 5.6 und 5.7 aus den mit positiven galvanostatischen Pulsen erhaltenen Daten berechnet. Da die Desorption von Cu und Anionen ein schneller Prozess ist, wird so sichergestellt, dass sich das System vor dem nächsten galvanostatischen Puls nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Zur Abschätzung des Fehlers von $T\Delta_R S_{\text{koad.}}$ des Koadsorptionsprozesses wurde die Anpassung der Bedeckung ebenfalls mit negativen galvanostatischen Pulsen durchgeführt. Die so festgestellten molaren Peltierwärmern sind $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Lösung D und $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Lösung E (vgl. positive Pulse: $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $T\Delta_R S_{\text{koad.}} = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$). In beiden Lösungen zeigt sich, dass die Koadsorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies mit Beginn der UPD I zuerst sehr stark und dann bis zum Abschluss der UPD I weiter langsam ansteigt. Nach Abschluss der UPD I ergeben sich Sulfatspeziesbedeckungen ($\Theta_{\text{Sulfat sp.}}^n$) von $0,44 \text{ ML } |z|^{-1}$ für die hydrogensulfathaltige Lösung und $0,41 \text{ ML } |z|^{-1}$ für die sulfathaltige Lösung. Da die koadsorbierte Sulfatspezies nicht bekannt ist, kann die Bedeckung der Sulfatspezies aus der Summe der Bedeckung von Sulfat ($\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}^n$) und Hydrogensulfat ($\Theta_{\text{HSO}_4^-}^n$) berechnet werden, wobei die Bedeckung für Sulfat und Hydrogensulfat dabei auf die Ladung der Spezies normiert sind und als Teilchenbedeckung angegeben werden. Für die hydrogensulfathaltige Lösung ergibt sich folgende Gleichung:

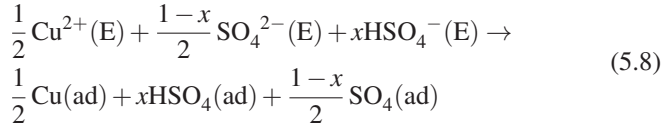
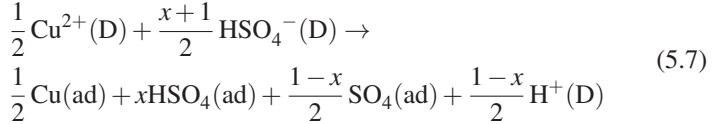
$$\Theta_{\text{Sulfat sp.}}^n = 0,44 \text{ ML } |z|^{-1} = \Theta_{\text{HSO}_4^-}^n + 2\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}^n \quad . \quad (5.5)$$

In der Literatur wird die Sulfatspeziesbedeckung nach Abschluss der UPD I mit $1/3$ ML angegeben [11, 26, 30, 124]. Da die in der Literatur angegebene Bedeckung auf Moleküle bezogen ist, ergibt sich:

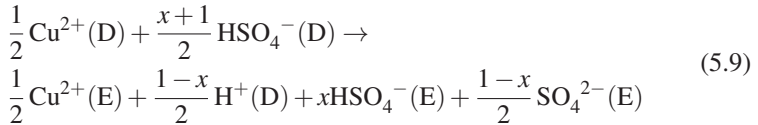
$$\Theta_{\text{Sulfatsp.}} = 0,33 \text{ ML} = \Theta_{\text{HSO}_4^-} + \Theta_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (5.6)$$

Man beachte hierbei, dass im Gegensatz zu Gl. 5.5 die Äquivalenzladung der einzelnen Moleküle nicht mehr beachtet wird und daher der Faktor zwei vor $\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}'$ fehlt. Da die in dieser Arbeit auf die Äquivalenzladung normierte Teilchenbedeckung der Sulfatspeziesbedeckung größer ist als der in der Literatur angegebene Wert, muss sich die adsorbierte Sulfatspezies sowohl aus adsorbiertem Sulfat als auch Hydrogensulfat zusammensetzen. Nach Auflösen von Gl. 5.6 nach $\Theta_{\text{HSO}_4^-}'$ und Einsetzen in Gl. 5.5 können die einzelnen Bedeckungen der beiden Sulfatspezies nach Abschluss der UPD I in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur berechnet werden. Es ergeben sich für die hydrogensulfathaltige Lösung (D) eine Sulfatbedeckung von ca. 0,11 ML und ein Hydrogensulfatbedeckung von 0,22 ML. Im Vergleich hierzu beträgt die Sulfatbedeckung in der sulfathaltigen Lösung (E) ca. 0,08 ML und die Hydrogensulfatbedeckung 0,25 ML. Obwohl sich die vorherrschende Anionenspezies in Lösung D (hohe Konzentration an Hydrogensulfat) und E (hohe Konzentration an Sulfat) stark unterscheiden (vgl. Tab 5.1), wird in beiden Lösungen HSO_4^- und SO_4^{2-} adsorbiert, wobei die Adsorption von HSO_4^- dominiert. In beiden Lösungen ist das Verhältnis von SO_4^{2-} zu HSO_4^- beinahe gleich. Die geringe Differenz der zuvor ermittelten molaren Wärmen $T\Delta_R S_{\text{ko. ad.}}$ der Koadsorptionsprozesse in den jeweiligen Lösungen bestätigt diese These. Würde in beiden Lösungen nur SO_4^{2-} adsorbiert werden, so müssten sich, bedingt durch die Deprotonierung von HSO_4^- in der hydrogensulfathaltigen Lösung D, die ermittelten molaren Wärmen stark unterscheiden. Gleiches gilt im umgekehrten Fall auch für die reine Adsorption von HSO_4^- in beiden Lösungen. Folgt man diesem Gedanken, so kann für

beiden Lösungen jeweils ein ladungsneutraler Prozess formuliert werden, in dem SO_4^{2-} und HSO_4^- adsorbiert werden.



Die Variable x gibt dabei die Stöchiometrie des adsorbierten HSO_4^- an und liegt zwischen 0 und 1. Geht man davon aus, dass das Verhältnis von adsorbiertem SO_4^{2-} und HSO_4^- in beiden Lösungen gleich ist, kann die Differenz aus Gl. 5.7 und Gl. 5.8 gebildet werden.



Mit Hilfe von Gl. 5.9 kann anschließend die Differenz der beiden Reaktionsentropien der Koadsorptionsprozesse in Gl. 5.7 und Gl. 5.8 berechnet werden, wobei nur noch die in den einzelnen Lösungen vorhandenen Ionen und ihre Konzentration in Tab. 5.1 benötigt werden. Geht man von einer idealen Lösung aus und verwendet die von Marcus angegebenen Standardentropie der Ionen in Lösung, ergibt sich ein Ausdruck für die Differenz der Reaktionsentropien $\Delta_R S$ [51].

$$T(\Delta_R S(\text{D}) - \Delta_R S(\text{E})) \approx 24 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot x - 14 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5.10)$$

Die Differenz der zuvor experimentell ermittelten molaren Wärmen $T\Delta_R S_{\text{koad}}$ beträgt $7 \text{ kJ mol}^{-1} - 9 \text{ kJ mol}^{-1} = -2 \text{ kJ mol}^{-1}$, als Lösung folgt $x \approx 0,5$, das

mit dem zuvor bestimmten Verhältnis von $\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}^0 / \Theta_{\text{HSO}_4^-}^0 = 1/2$ übereinstimmt. Unter Verwendung von Gl. 5.7 und $x = 0,5$ und unter der Annahme, dass die Entropie von Cu im Bereich der UPD I der Entropie von Cu im Bereich der Volumenabscheidung entspricht, da die koadsorbierte Sulfatspezies sich, wie Eingangs erwähnt, oberhalb der Cu-Struktur befindet, kann die Entropie des adsorbierten Sulfats berechnet werden [96, 125]. Mit der von Marcus angegebenen Standardentropie der Ionen in Lösung und $x = 0,5$ ergibt sich aus Gl. 5.7 eine Entropie der adsorbierten Sulfatspezies in Lösung D von ca. $112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Entropie der adsorbierten Sulfatspezies kann jetzt mit den Entropien von Sulfat und Hydrogensulfat verglichen werden, wobei beachten werden muss, dass sich die Entropie der adsorbierten Sulfatspezies aus der Fixierung der beiden Spezies (HSO_4^- und SO_4^{2-}) an der Elektrodenoberfläche und dem Freisetzen der Hydratschale der beiden Spezies zusammensetzt. Es ist so möglich, eine Aussage über den Prozess der Fixierung der beiden Spezies beim Eintritt in die Grenzfläche von Elektrode / Elektrolyt zu geben.

Vergleicht man die Entropie der adsorbierten Sulfatspezies mit der Entropie des Hydrogensulfats in einer $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($s^0(\text{HSO}_4^-) = 173 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), so zeigt sich, dass sich die Entropie der adsorbierten Sulfatspezies im Vergleich zur Entropie von Hydrogensulfat deutlich verringert hat, was auf die Fixierung von Hydrogensulfat hindeutet. Um die Entropie des Hydrogensulfats in der in dieser Arbeit verwendeten Lösung D zu berechnen, kann die absolute Entropie von Hydrogensulfat verwendet werden und mit Hilfe von Gl. 2.12 die Entropie von Hydrogensulfat in einer $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($c = 0,098 \text{ mol l}^{-1}$) berechnet werden [51]. Für einen Vergleich mit der Entropie von Sulfat kann die absolute Entropie von CuSO_4 ($109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) verwendet werden, da sich die Entropie dieses Salz aus den Entropiebeiträgen von SO_4^{2-} und Cu^{2+} zusammensetzt. Die Entropie der adsorbierten Sulfatspezies und die absolute Entropie von CuSO_4 sind beinahe identisch und deuten an, dass ein adsorbiertes Sulfatmolekül bei der Festsetzung an der Oberfläche einen Teil seiner

Hydratschale behält und somit möglicherweise ähnlich dem SO_4^{2-} -Ion in der Lösung ist.

Bei den oben gemachten Aussagen muss allerdings beachtet werden, dass mit Hilfe der elektrochemischen Mikrokalorimetrie nur die Entropieänderung beim Eintritt eines Teilchens in die Grenzfläche von Elektrode / Elektrolyt gemessen wird. Aus dieser Entropieänderung kann die Menge an Sulfatspezies berechnet werden, wobei dadurch nicht klar ist, ob diese Spezies adsorbiert oder nur teilweise adsorbiert vorliegt. Eine Betrachtung des Ions HSO_4^- zeigt, dass es möglich wäre, dass ein Teil der HSO_4^- -Ionen ihr H^+ in der Grenzfläche zur Verfügung stellen und die Sulfationen in der Grenzfläche dieses H^+ zur Stabilisierung mitbenutzen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die mikrokalorimetrischen Experimente im Bereich der UPD I in sulfathaltigen Lösungen zeigen konnten, dass eine Koadsorption von Sulfat und Hydrogensulfat stattfindet. Die gewonnenen Erkenntnisse erweitern das von einigen Forschungsgruppen gegebenen Bild der Koadsorption von Kupfer und Sulfat um die Beteiligung von Hydrogensulfat.

5.4 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) im Bereich der UPD II

Im folgenden Abschnitt sollen für den Bereich der UPD II (vgl. Abb. 5.1) die molaren Peltierwärmen und die gemessenen Ladungen aus den kontinuierlichen Pulsexperimenten möglichen Nebenprozessen zugeordnet werden. In einem ersten Schritt wurde die aus der im Bereich der UPD II geflossenen Ladung ermittelte Cu-Bedeckungsänderung zur Bedeckung von $2/3$ ML am Ende der UPD I über den Verlauf des Potentials hinzuaddiert. Die erhaltenen Bedeckung der insgesamt abgeschiedenen Menge an Cu (blaue gestrichelte Linie) im Bereich der UPD II sind in den Abb. 5.6 und 5.7 enthalten. Die Bedeckung der insgesamt abgeschiedenen Menge an Cu beginnt dabei am Ende der UPD I mit einer Bedeckung von $2/3$ ML bei $0,15$ V für Lösung D

und 0,18 V für Lösung E und nimmt bis kurz vor das Potential der Cu-Volumenabscheidung weiter zu. Es zeigt sich, dass die experimentell ermittelte Ladung im Bereich der UPD II ausreicht um bei $E = 0$ eine Bedeckung von ca. $2 \text{ ML } |z|^{-1}$ (1 ML an Cu) zu erreichen. Aus den Bedeckungen im Bereich der UPD II folgt, dass ein ähnlicher ladungsneutraler Prozess wie im Bereich der UPD I ausgeschlossen werden kann, da sonst die Cu-Bedeckung am Ende der UPD II $2 \text{ ML } |z|^{-1}$ überschritten würde. Zusätzlich würde die Bedeckung an Sulfatspezies weiter ansteigen, was jedoch der Literatur widerspricht, die für den Bereich der UPD II eine Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung findet [26, 31]. Betrachte man in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 die gemessene molare Peltierwärme im Bereich der UPD II, so fällt auf, dass diese in Richtung der Cu-Volumenabscheidung ansteigt. Die Differenz der gemessenen molaren Peltierwärme zur molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung ist im Bereich der UPD II größer als die entsprechende Differenz im Bereich der UPD I. Die Reaktionsentropie der gesamten elektrochemischen Reaktion im Bereich der UPD II muss größer sein als die Reaktionsentropie der Cu-Volumenabscheidung. Es muss also für den Bereich der UPD II ein Nebenprozess mit positiver Reaktionsentropie gefunden werden. Aus den geflossenen Ladung im Bereich der UPD II und der Differenz der gemessenen molaren Peltierwärme zur molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung ergibt sich, dass im Potentialbereich der UPD II ausschließlich ladungsneutrale Prozesse, die selbst keine weitere Abscheidung an Cu enthalten, mit positiver Reaktionsentropie berücksichtigt werden müssen. Mögliche Prozesse, die selbst keine weitere Abscheidung an Cu enthalten, sind zum Beispiel:

- Eine Strukturänderung des Wassers an der Grenzfläche
- Kodesorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies bei kathodischem Potentialvorschub
- Die Substitution von Hydrogensulfat durch Sulfat
- Die Substitution der Sulfatspezies durch Oxide oder Hydroxide

Folglich muss die Reaktionsentropie dieser einzelnen möglichen ladungsneutralen Prozesse berechnet werden und ihre jeweiligen Beiträge zur gemessenen molaren Peltierwärme berücksichtigt werden. Damit die Strukturänderung von Wasser an der Grenzfläche eine positive Reaktionsentropie besitzt, muss dieser Prozess beim Durchlaufen der UPD II in Richtung Cu-Volumenabscheidung die Struktur des geordneten Wasser brechen (Unordnung). Um abzuschätzen zu können, ob eine Ordnung oder eine Unordnung des Wassers stattfindet, vergleicht man das pzc (engl. potential of zero charge) von Cu(111) und Au(111). Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass sich mit Voranschreiten der UPD das pzc der Elektrodenoberfläche dem Wert des pzc des abgeschiedenen Metalls annähert. Mit Komplettierung der UPD besitzt die Elektrodenoberfläche das pzc des abgeschiedenen Metalls [30]. Das pzc von Cu(111) wurde in perchlorathaltigen Lösungen auf $-0,55$ V gegen die Standardwasserstoffelektrode (engl. standard hydrogen electrode (SHE)) bei einem pH-Wert von 3,2 bestimmt [126]. Im Vergleich hierzu liegt das pzc von Au(111) bei positiven Potentialen. Mit Beginn der Abscheidung von Cu auf Au(111) wird das pzc der Elektrodenoberfläche gegenüber dem pzc von reinem Au(111) verringert. Mit fortschreitender Cu-Abscheidung wird die Oberfläche immer stärker positiv gegenüber dem bedeckungsabhängigen pzc polarisiert, was im Einklang mit der Belegung der UPD-Oberfläche mit Sulfat ist. Dies bedeutet, dass mit Voranschreiten der UPD sich die Struktur des darüber befindlichen Wasser weiter ordnen sollte und widerspricht somit den Eingangs formulierten Bedingung für einen ladungsneutralen Prozess mit positiver Reaktionsentropie. Für Au(111) konnte in 0,5 M Perchlorsäure mittels SERS-Messungen gezeigt werden, dass bei Potentialen die positiv des pzc von Au(111) liegen, sich die Wassermoleküle mit ihren Wasserstoffatomen in Richtung der Lösung orientieren und sich eine eisartige Struktur der Wassermoleküle bildet, die über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der zweiten Monolage an Wassermolekülen verbunden sind [80]. Berechnet man die Entropieänderung im Bereich der UPD II, in dem man die einzelnen Pulsloadungen im Bereich der UPD II mit der Differenz der gemessenen molaren

Peltierwärmern von UPD II und der Volumenabscheidung multipliziert, so ergibt sich für Lösung D eine Entropieänderung für den Bereich der UPD II von $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ JK}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Geht man davon aus, dass ein Prozess der die Struktur des Wassers bricht eine ähnliche Entropie wie das Schmelzen von festem Wasser besitzt ($\Delta S_{\text{Schmelz}} = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [65]), so müsste im Bereich der UPD II mehr als 1 ML an „eisartigem“ Wasser schmelzen. Bockris *et al.* entwickelten für Wassermoleküle in der Doppelschicht ein Modell, mit dem sich abhängig von der Ladung in der Doppelschicht die Konfigurationsentropie von Wasser berechnen lässt. Zur Überprüfung des Modells haben die Autoren die Exzessentropie des Lösemittels an der Grenzfläche einer Quecksilberelektrode in 0,1 M NaCl-Lösung gemessen und konnten zeigen, dass sich die Entropie bei der Polarisation der Doppelschicht von mehreren 100 mV um weniger als ca. $10^{-8} \text{ JK}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bis $10^{-9} \text{ JK}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ verändert und damit deutlich kleiner ist als die Entropieänderung für den Bereich der UPD II. Es zeigt sich somit, dass im Bereich der UPD II die gemessene Entropieänderung nicht durch das Brechen einer geordneten Wasserschicht zu erklären ist. In der nachfolgenden Diskussion sollen daher nur noch Kodesorption- und Substitutionsprozesse berücksichtigt werden.

In Abb. 5.6 und Abb. 5.7 ist zu erkennen, dass die Bedeckung der insgesamt abgeschiedenen Menge an Cu (blaue gestrichelte Linie) am Ende der UPD II eine Bedeckung von 2 ML überschreitet. Nimmt man an, dass im Bereich der UPD II eine Kodesorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies bei kathodischem Potentialvorschub stattfindet, so könnte dadurch die erhöhte Kupferbedeckung von ca. 8 % und die Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD II erklärt werden. Durch die große Abweichung der molaren Peltierwärme im Bereich der UPD II von der Cu-Volumenabscheidung müsste dieser Prozess eine große positive Reaktionsentropie haben. Unter Verwendung von Gl. 5.3 ergibt sich für den Bereich der UPD II, bei einer Abnahme der Kupferbedeckung von ca. $0,16 \text{ ML} |z|^{-1}$ (8 %), eine molare Wärme $T\Delta_R S_{\text{kodesorb.}}$ von ca. 60 kJ mol^{-1} für den Kodesorptionsprozess. Bedenkt man, dass die in dieser Arbeit berechnete molare Wärme $T\Delta_R S_{\text{koad.}}$ für

die Koadsorption im Bereich der UPD I ebenfalls positiv ist, so kann für den umgekehrten Fall, also die Kodesorption ein positiver Wert ausgeschlossen werden, da sich $T\Delta_R S_{\text{koad.}}$ aus dem Entropiegewinn der Cu^{2+} -Adsorption und dem Entropieverlust der Sulfatspeziesadsorption zusammensetzt. Bei der Desorption dieser beiden Spezies ist folglich ein ähnlich großer Wert mit negativem Vorzeichen zu erwarten. Die Kodesorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies im Bereich der UPD II kann somit ausgeschlossen werden.

In Tab. 5.3 sind mögliche Substitutionsprozesse für die beiden sulfathaltigen Lösungen (Lösung D und Lösung E) aufgelistet. Zur einheitlichen Formulierung wurden alle Substitutionsreaktionen auf 1 M an adsorbierter Spezies pro Formelumsatz normiert. Wie in der Tabelle zu sehen ist, entsteht in allen Substitutionsreaktion HSO_4^- in der Lösung. Durch die positive absolute Entropie von HSO_4^- ergibt sich somit auch eine positive Reaktionsentropie für den Gesamtprozess. Da die Entropien der adsorbierten Spezies nicht bekannt sind, wurden die Reaktionsentropien ($\Delta_R S_{\text{aq}}$) der einzelnen Prozesse nur aus den absoluten Entropien der Spezies in Lösung berechnet und mögliche Entropieänderungen auf Grund der Änderung der Entropie der adsorbierten Spezies vernachlässigt. $T\Delta_R S_{\text{aq}}$ gibt die molare Wärme der Reaktion an. Da eine Entscheidung zwischen den oben genannten Prozessen, die Substitution von Hydrogensulfat durch Sulfat oder der Substitution der Sulfatspezies durch Oxide oder Hydroxide nicht möglich ist, wurde in einem weiteren Experiment die UPD auf einer (111) strukturierten Gold-elektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung untersucht. Hängt die beobachtete molare Peltierwärme im Bereich der UPD II in sulfathaltigen Lösungen von der Substitutionsreaktion von Hydrogensulfat durch Sulfat ab, so müsste sich in einer 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung die molare Peltierwärme im Bereich der UPD II deutlich von der molaren Peltierwärme in sulfathaltigen Lösungen unterscheiden. In Abb. 5.8 ist das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung zusammen mit der molaren Peltierwärme

(graue Kreise, rote und blaue Dreiecke) und der differentiellen Kapazität aufgetragen.

Prozess	$\Delta_R S_{aq}$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	$T\Delta_R S_{aq}$ kJ mol ⁻¹
Sub. von HSO ₄ (ad) durch O(ad)		
D: HSO ₄ (ad) + 1/2 H ₂ O → 1/2 O(ad) + HSO ₄ ⁻ + H ⁺	135	40
E: HSO ₄ (ad) + SO ₄ ²⁻ + 1/2 H ₂ O → 1/2 O(ad) + 2 HSO ₄ ⁻	295	88
Sub. von HSO ₄ (ad) durch OH(ad)		
D: HSO ₄ (ad) + H ₂ O → OH(ad) + HSO ₄ ⁻ + H ⁺	100	30
E: HSO ₄ (ad) + SO ₄ ²⁻ + H ₂ O → OH(ad) + 2 HSO ₄ ⁻	260	78
Sub. von SO ₄ (ad) durch O(ad)		
D: SO ₄ (ad) + H ₂ O → O(ad) + HSO ₄ ⁻ + H ⁺	100	30
E: SO ₄ (ad) → O(ad) + 2 HSO ₄ ⁻	260	78
Sub. von SO ₄ (ad) durch OH(ad)		
D: SO ₄ (ad) + 2 H ₂ O → 2 OH(ad) + HSO ₄ ⁻ + H ⁺	30	9
E: SO ₄ (ad) + SO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O → 2 OH(ad) + 2 HSO ₄ ⁻	190	57
Sub. von HSO ₄ (ad) durch SO ₄ (ad)		
D: HSO ₄ (ad) → 1/2 SO ₄ (ad) + 1/2 HSO ₄ ⁻ + 1/2 H ⁺	85	25
E: HSO ₄ (ad) + 1/2 SO ₄ ²⁻ → 1/2 SO ₄ (ad) + HSO ₄ ⁻	165	49

Tabelle 5.3: Ladungsneutrale Substitutionsprozesse im Bereich der UPD II von Cu²⁺ in sulfathaltigen Elektrolyten.

Das Zyklovoltammogramm (Abb. 5.8) zeigt im Bereich der UPD keine ausgeprägte kathodische Stromspitze, wie sie in den sulfathaltigen Lösungen zu sehen ist. Dies lässt darauf schließen, dass im Bereich der UPD in perchlorathaltigen Lösungen die Abscheidung von Cu deutlich langsamer verläuft [30, 89, 121].

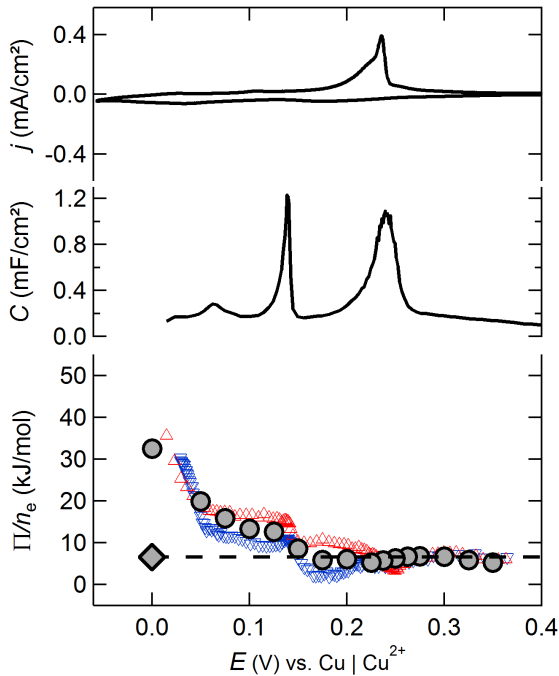


Bild 5.8: Differentielle Kapazität (C), molare Peltierwärmen und das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 -Lösung. Referenzelektrode: Cu. Potentialvorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1} . Molare Peltierwärmen sind als blaue (kontinuierliche negative galvanostatische Pulse), rote (kontinuierliche positive galvanostatische Pulse) Dreiecke und graue Kreise (Potentialpulse mit alternierender Amplitude) gekennzeichnet. Angelehnt an [116].

Eine Verunreinigung mit Cl^- -Anionen liegt nicht vor, da selbst geringe Verunreinigungen durch spezifisch adsorbierende Anionen wie Chlor, Brom

oder Iod im Bereich der UPD I sowohl die Adsorption als auch die Desorption von Cu stark beeinflussen und zu ausgeprägten Stromspitzen im CV führen [19, 121, 127]. Die in Abb. 5.8 gezeigte differentielle Kapazität zeigt deutlich, dass die UPD in dieser Lösung in zwei Schritten, vergleichbar mit dem Verhalten der UPD in sulfathaltigen Lösungen, erfolgt. Watanabe *et al.* haben mit QCM-Messungen die Koadsorption von Cu^{2+} und ClO_4^- im Bereich der UPD nachgewiesen und geben die Bedeckung am Ende der UPD von Cu mit 1 ML und die Bedeckung von ClO_4^- mit ca. 0,3 ML an [33]. Es fällt auf, dass es zwischen den mittels negativer und positiver galvanostatischer Pulse gemessenen molaren Peltierwärmern im Bereich der UPD eine deutliche Abweichung gibt. Die langsamere Bildung der UPD in perchlorathaltigen Lösungen als in sulfathaltigen Lösungen führt hierbei zu einem nicht vernachlässigbaren Teil an irreversibler Wärme. Im Falle der positiven galvanostatischen Pulse ergibt sich die gemessene molare Wärme somit aus der Wärme der Reaktion und einem Anteil an irreversibler Wärme, welche die gemessene molare Wärme dadurch erhöht. Für negative galvanostatische Pulse wird an der Elektrode ein Wärmeabfluss („Kälte“) gemessen. Die irreversible Wärme kompensiert somit einen Teil dieses Wärmeabflusses, was anschließend zu einer betragsmäßig verminderten molaren Wärme führt. Um eine Abschätzung der irreversiblen Wärme zu ermöglichen, wurden potentiostatische Pulse mit veränderlicher Amplitude an verschiedenen Stellen der UPD durchgeführt und anschließend die Extrapolation der molaren Wärmen auf $\eta = 0$ vorgenommen. Die ermittelten molaren Peltierwärmern sind als graue Kreise in Abb. 5.8 eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die so gewonnenen molaren Peltierwärmern (graue Kreise) genau zwischen den mittels galvanostatischer Pulse (rote und blaue Dreiecke) gemessenen molaren Peltierwärmern liegen und somit die Abweichung zwischen den molaren Peltierwärmern, die mit galvanostatischen Pulsen ermittelt wurden, auf den Anteil an irreversibler Wärme zurückzuführen ist. Im Bereich der UPD I von 0,3 V bis 0,18 V stimmt die gemessene molare Peltierwärme mit der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung überein. Folgt man der

Vorgehensweise, die in sulfathaltigen Lösungen im Bereich der UPD I angewendet wurde, so kann eine formale Unterteilung in zwei elektrochemische Prozesse vorgenommen werden. Ein Prozess beinhaltet die Cu-Volumenabscheidung ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{ad})$) mit einem Elektronenübertrag von $n_e = 2$ und ein weiterer ladungsneutraler Prozess, die Koadsorption von $1/2 \text{Cu}^{2+}$ und ClO_4^- . Nimmt man an, dass sich die Entropie des abgeschiedenen Cu im Bereich der UPD I nicht von der Entropie im Bereich der Cu-Volumenabscheidung unterscheidet, bedeutet dies, dass die Reaktionsentropie ($\Delta_R S_{\text{koad.}}$) eines zusätzlichen ladungsneutralen Koadsorptionsprozesses im Bereich der UPD I nur einen sehr geringen Anteil zur Reaktionsentropie der elektrochemischen Abscheidung beitragen kann. Aus den molaren Peltierwärmern im Bereich der UPD I kann somit nicht abgeleitet werden, ob eine Koadsorption in diesem Potentialbereich stattfindet und die Reaktionsentropie dieses Koadsorptionsprozess gerade nahe Null ist, oder ob überhaupt eine Koadsorption im Bereich der UPD I stattfindet. Um zu entscheiden, ob eine Koadsorption im Bereich der UPD I stattfindet kann die Ladungsbilanz des unabhängig aufgenommenen CVs herangezogen werden. Im Potentialbereich von 0,3 V bis 0,18 V beträgt die geflossene Ladung ca. $-55 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Abscheidung von ca. 12 % einer Monolage an Cu entspricht, wenn man davon ausgeht, dass für die Abscheidung einer Monolage an zweifach positiv geladenen Ionen ohne Koadsorptions- und Doppelschichtladungsprozesse auf Au(111) $-444 \mu\text{C cm}^{-2}$ benötigt werden. Über den gesamten Potentialbereich des CVs fließen ca. $-260 \mu\text{C cm}^{-2}$ was einer Abscheidung von ca. 0,7 ML an Cu entspricht. Vergleicht man die geflossene Ladung im Bereich der UPD I mit den von Watanabe *et al.* gemessenen Bedeckung, so zeigt sich, dass die in dieser Arbeit gemessene Bedeckung (0,12 ML an Cu) kleiner ist als die von Watanabe *et al.* gemessene Bedeckung von ca. 0,4 ML an Cu, woraus folgt, dass im Bereich der UPD I eine Koadsorption von Cu^{2+} und ClO_4^- stattfindet und dieser Koadsorptionsprozess mit ca. 0,3 ML an Cu zusätzlich zur Faradayschen Cu-Abscheidung beiträgt, was sich mit der zu geringen Ladung über den gesamten Potentialbereich der UPD deckt. Wie weiter oben

festgestellt, stimmt die gemessene molare Peltierwärme im Bereich der UPD I mit der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung überein, woraus sich für den im Bereich der UPD I festgestellten Koadsorptionsprozess eine Reaktionsentropie nahe Null ergibt.

Im Bereich der UPD II in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung (Abb. 5.8) steigt die gemessene molare Peltierwärme in Richtung der Cu-Volumenabscheidung an. Geht man davon aus, dass die Koadsorption von Cu^{2+} und ClO_4^- im Bereich der UPD I stattfindet, so muss die Abweichung der gemessenen molaren Peltierwärme von der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung im Bereich der UPD II auf einen weiteren ladungsneutralen Prozess zurückzuführen sein. Vergleicht man den Verlauf der molaren Peltierwärme in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$ -Lösung mit den Daten in sulfathaltigen Lösungen (Abb. 5.4 und 5.5), so zeigt sich ein ähnliches Verhalten im Bereich der UPD II. Da auch in diesem Fall die gemessene molare Peltierwärme stark von der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung abweicht, lässt sich daraus schließen, dass ein möglicher Substitutionsprozess unabhängig von der Anionenspezies sein muss. Durch den Vergleich der sulfathaltigen und perchlorathaltigen Lösungen zeigt sich, dass nur noch die in Tab. 5.3 formulierten Austauschprozesse der Sulfatspezies durch Oxide oder Hydroxide als mögliche Substitutionsprozesse in Frage kommen. Die Substitution von $\text{HSO}_4(\text{ad})$ durch $\text{SO}_4(\text{ad})$ wird daher vernachlässigt und es werden in der nachfolgenden Diskussion nur noch Substitutionsprozesse betrachtet, die eine Substitution der Sulfatspezies durch Oxide oder Hydroxide beinhalten.

Auf einer Ag-Oberfläche wurde die Adsorption von O oder OH außerhalb der angegebenen Stabilität von Oxiden oder Hydroxiden im Pourbaix-Diagramm für Ag(111) von einigen Forschungsgruppen experimentell bereits gezeigt [81–86]. Ebenso konnten auf einer Cu-Oberfläche verschiedene Forschungsgruppen in sauren Lösungen adsorbierten Sauerstoff nachweisen, obwohl im Pourbaix-Diagramm für Cu (Potential-pH-Diagramm) ab einem $\text{pH} \approx 5$ Kupferoxide und Kupferhydroxide thermodynamisch nicht mehr stabil sein

sollten. In einer elektrochemischen Studie zur Bleiabscheidung auf Cu(111) bei einem pH-Wert an dem Oxide auf der Oberfläche thermodynamisch nicht mehr stabil sein sollten, konnten mehrere Autoren nachweisen, dass sich die Abscheidung von Pb^{2+} auf Grund von Sauerstoff auf der Cu(111) Oberfläche verändert und das dieses Verhalten möglicherweise auch auf weitere Kation zutreffen könnte [110, 114]. In einer SHG-Studie von Richmond *et al.* untersuchten die Autoren die Oberfläche einer Cu(111) Einkristallelektrode in einer 0,01 M $HClO_4$ -Lösung und im Ultrahochvakuum (UHV). Aus den Messdaten im UHV konnten die Autoren zeigen, dass sich die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche selbst bei sehr geringen Konzentration an Sauerstoff stark verändern. Aus dem Vergleich der Messdaten im UHV und in der Lösung schlossen sie, dass in 0,01 M $HClO_4$ -Lösung eine Wechselwirkung zwischen der Cu-Oberfläche und Sauerstoff stattfindet [111]. Später konnte mit Hilfe von AFM-Aufnahmen von Cu(110) in Perchlorsäure und Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2,5 bis 2,7 eine Adatomschicht aus Sauerstoff nachgewiesen werden. Die Adatomschicht aus (2×1) und (3×1) Ketten konnte dabei in einem Bereich des Pourbaix-Diagramms nachgewiesen werden, in dem thermodynamisch keine Adatomschicht aus Sauerstoff vorkommen sollte, und lassen vermuten, dass vor der Oxidation der gesamten Oberfläche sich einzelne Oxide auf der Oberfläche bilden [112]. Chan *et al.* ordneten die mit SERS aufgenommenen Raman Banden in 0,1 M $HClO_4$ und H_2SO_4 dem adsorbierten Sauerstoff auf aufgerauten Cu-Oberflächen zu [113]. Die Isotopensubstitution ergab dabei, dass die adsorbierte Spezies Sauerstoff ist und nicht wie zuvor vermutet OH. Ein aus elektrochemischen Daten berechnetes Pourbaix-Diagramm ergab für geringe Mengen an adsorbiertem OH eine Stabilität dieser Spezies über den gesamten pH-Bereich [128]. Neuste Ergebnisse, die aus elektrochemischen und Röntgenbeugungsexperimenten auf Cu(111) in sauren chloridhaltigen Lösungen im pH-Bereich 1 bis 3 erhalten wurden, deuten auf die Koadsorption von Cl^- und einer sauerstoffreichen Spezies hin. Dabei deutete sich an, dass die Adsorption dieser Spezies die Struktur der Kupferoberfläche verändert und

somit auf die Bildung einer oxidierten Oberfläche hinweist [115]. Auch in der in diesem Arbeitskreis durchgeführten Studie zur Ag-UPD auf Au(111) lassen die gemessenen molaren Peltierwärmern auf das Vorhandensein einer Substitutionsreaktion von OH mit den beteiligten Anionen schließen [75]. Im Bereich der UPD II sind die in Abb. 5.4 dargestellten molaren Peltierwärmern für die hydrogensulfathaltige Lösung (D) kleiner als in Abb. 5.5 (Lösung E, sulfathaltig). Der Vergleich mit den in Tab. 5.3 angegebenen Werten für $T\Delta_R S_{aq}$ zeigt, dass ein Substitutionsprozess in Lösung D auch hier immer einen geringeren Wert besitzt als der vergleichbare Prozess in Lösung E. Für die Substitution von Sulfat durch O ergibt sich aus den Werten in der Tabelle eine Differenz von ca. 48 kJ mol^{-1} zwischen den beiden Lösungen D und E. Da in beiden sulfathaltigen Lösungen der Verlauf der molaren Peltierwärme im Bereich der UPD II in etwa gleich ist, kann man annehmen, dass in beiden Lösung der gleiche Substitutionsprozess stattfinden wird und die Sulfatspeziesbedeckung in beiden Fällen somit gleich verringert wird. Mit einer gleichzeitigen Anpassung von $T\Delta_R S_{aq}$ des Substitutionsprozesses für beide gemessenen molaren Peltierwärmern im Bereich der UPD II und der Bedingung, dass die Differenz zwischen der hydrogensulfathaltigen Lösung (D) und der sulfathaltigen Lösung (E) ca. 50 kJ mol^{-1} betragen muss, ergeben sich die molaren Wärmern des Substitutionsprozesses für beide Lösungen. Für Lösung D ergibt sich $T\Delta_R S_{aq} = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $T\Delta_R S_{aq} = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Lösung E. Keiner der in Tab. 5.3 dargestellten Prozesse erreicht diese Werte. Man kann aber annehmen, dass die Substitutionsreaktion von $\text{HSO}_4(\text{ad})$ durch $\text{O}(\text{ad})$ der wohl wahrscheinlichste Prozess ist, der eine solche Reaktionsentropie besitzt, da alle Prozesse mit $\text{HSO}_4(\text{ad})$ eine höhere Reaktionsentropie haben als der vergleichbare Prozess mit $\text{SO}_4(\text{ad})$. Weiterhin wird bedingt durch den Ladungsunterschied von O^{2-} und OH^- die Adsorption von $\text{O}(\text{ad})$ die benötigte Menge an adsorbierter Spezies um die Hälfte verringern und so die Reaktionsentropie weiter erhöhen. Nimmt man also den in Tab. 5.3 in der ersten Zeile angegebenen Substitutionsprozess und den Wert für $T\Delta_R S_{aq}$ an, kann man aus den gemessenen

molaren Peltierwärmen den Verlauf der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD II berechnen. In Abb. 5.6 und Abb. 5.7 sind die so berechneten Sulfatspeziesbedeckungen im Bereich der UPD II als gestrichelte schwarze Linie dargestellt. Die Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung beim Durchlaufen der Stromspitze im Bereich der UPD II beträgt ca. $0,04 \text{ ML } |z|^{-1}$. Es fällt auf, dass im Potentialbereich, der negativ der UPD II Stromspitze und positiv der Cu-Volumenabscheidung liegt, die molare Peltierwärme weiter ansteigt (siehe hierzu die Abb. 5.4 und 5.5). Da in diesem Bereich nur noch sehr wenig Cu^{2+} abgeschieden wird, muss die positive Reaktionsentropie des Substitutionsprozesses diesen Anstieg kompensieren und somit der Anteil des Substitutionsprozesses ansteigen. ber den gesamten Verlauf der UPD II nimmt die Sulfatspeziesbedeckung um ca. $0,07 \text{ ML } |z|^{-1}$ in der hydrogensulfathaltigen Lösung ab. In der sulfathaltigen Lösung ergibt sich eine Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung von ca. $0,06 \text{ ML } |z|^{-1}$. Für die Substitution von $\text{HSO}_4(\text{ad})$ beträgt die Bedeckung an $\text{OH}(\text{ad})$ auf einer vollständig abgeschiedenen Monolage an Cu ca. $0,06 \text{ ML}$ bis $0,07 \text{ ML}$ und $0,03 \text{ ML}$ bis $0,04 \text{ ML}$ für $\text{O}(\text{ad})$, je nachdem welchen der beiden Substitutionsprozesse man annimmt. Da sich die Substitutionsprozesse zwischen $\text{HSO}_4(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ nur um den stöchiometrischen Faktor zwei unterscheiden, würden sich bei der Substitution von $\text{SO}_4(\text{ad})$ die berechneten Bedeckungen verdoppeln. Aus den mikrokalorimetrischen Experimenten ergibt sich eine Verringerung der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD II gegenüber der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD I. Die Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD II wurde unter anderem von Shi *et al.* gemessen [26]. Nach der Abscheidung der Cu-UPD stellten sie beim Gleichgewichtspotential der Cu-Auflösung ($E = 0 \text{ V}$ gegen Cu/Cu^{2+}) eine Abnahme der Sulfatbedeckung um ca. 50 % fest. Die Autoren stellten fest, dass sich bei einer Bedeckung von Cu von $0,25 \text{ ML}$ bis $0,7 \text{ ML}$ das Verhältnis von Kupfer und Sulfat auf zwei einstellt. Bei einer Kupferbedeckung von weniger als $0,25 \text{ ML}$ und mehr als $0,7 \text{ ML}$ nimmt das Verhältnis von Kupfer und Sulfat langsam zu und erreicht ein Verhältnis von sechs. In einer weiteren Untersu-

chungen konnten Shi *et al.* eine Abhängigkeit der Sulfatbedeckung von der in der Lösungen herrschenden Sulfatkonzentration beobachten [104]. In 1 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung konnten mit AES die Abnahme der Sulfat-speziesbedeckung um ca. 1/3 nach der Abscheidung der ersten Monolage an Cu festgestellt werden [31]. Madry *et al.* konnte mit STM-Messungen die Struktur der adsorbierten Sulfatspezies auf Cu(111) bestimmen und geben die Sulfatbedeckung mit ca. 0,2 ML an [129]. Mittels radioaktiv markiertem Schwefel haben Smolinski *et al.* die Sulfatbedeckung auf monokristallinen Kupferelektroden gemessen und stellten dabei eine Abhängigkeit der Sulfatbedeckung von der Kristallorientierung fest und geben die maximale Sulfatbedeckung auf Cu(111) mit ca. 0,51 ML an [130]. Die Autoren vermuten, dass die Sulfatkonzentration auf der Cu-Oberfläche von der Geometrie dieser Oberfläche abhängt und weniger von der Gibbs-Adsorptionsenergie (ΔG^0). Die zu Anfang dieses Kapitel diskutierten Strukturen im Bereich der Cu-UPD, die unter anderen mit LEED, AFM- und STM-Aufnahmen beobachtet wurden, können mit den in dieser Arbeit gefunden Bedeckungen für Kupfer und die Sulfatspezies verbunden werden. Im Bereich der UPD I bildet sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus. Sie besteht aus 2/3 ML Cu-Atomen, die in einer wabenförmigen Struktur angeordnet sind und innerhalb dieser Cu-Waben befindet sich eine adsorbierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sulfat-Struktur. Mit Voranschreiten der Cu-Abscheidung im Bereich der UPD II ändert sich die Struktur der Cu-Atome auf der Au(111) Oberfläche und nach Abscheidung einer Monolage an Cu wird eine 1×1 Struktur gefunden, auf der Sulfat adsorbiert ist [96]. Die zuvor, im Bereich der UPD I, freien Zentren der Cu-Waben werden in Richtung Cu-Volumenabscheidung, im Bereich der UPD II, aufgefüllt und die zuvor dort befindliche Sulfatspezies wird auf die abgeschiedene Cu-Struktur verdrängt. Durch die dicht gepackte Cu-Oberfläche wird das Gleichgewicht der Adsorption verschoben und die Bedeckung an Sulfatspezies nimmt offenbar ab.

5.5 Zusammenfassung zur UPD von Kupfer in säurehaltigen Elektrolyten auf Au(111)

Mit Hilfe der elektrochemischen Mikrokalorimetrie wurde die molare Peltierwärme im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) in verschiedenen sulfathaltigen Lösungen gemessen, um den Einfluss der Anionen während der Unterpotentialabscheidung zu untersuchen. Mit der Differenz der gemessenen molaren Peltierwärmen im Bereich der UPD I und der Cu-Volumenabscheidung und der Bedingung, dass am Ende der UPD I eine Bedeckung von $2/3$ ML an Cu vorliegen muss, konnte in einem ersten Schritt die Reaktionsentropie des Koadsorptionsprozesses, sowie die insgesamt abgeschiedene Menge an Kupfer und die Sulfatspeziesbedeckung im Potentialbereich der UPD I ermittelt werden. Die Bedeckungen für Cu und die Sulfatspezies steigen im Bereich der UPD I gleichzeitig monoton an und bestätigten die von anderen Forschungsgruppen gefundenen Daten aus chronocoulometrischen Messungen, AES, QCM-Messungen und Simulationen eines Gitter-Gas-Modells [26, 31, 33, 107, 109, 119]. Da sowohl im sulfathaltigen Elektrolyten als auch im hydrogensulfathaltigen Elektrolyten größere Sulfatspeziesbedeckungen von ca. $0,4 \text{ ML } |z|^{-1}$ als in der Literatur angegeben gefunden wurden, muss sich die abgeschiedene Sulfatspezies im Bereich der UPD I sowohl aus adsorbiertem Sulfat als auch Hydrogensulfat zusammensetzen. Aus der Differenz der molaren Peltierwärme im Bereich der UPD I und der molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung und der Annahme, dass ein ladungsneutraler Koadsorptionsprozess stattfindet, der die Gesamtmenge an abgeschiedenem Cu im Bereich der UPD I erhöht, konnte durch Integration dieser zusätzlich abgeschiedenen Menge an Cu des Koadsorptionsprozesses die Reaktionsentropie der Koadsorption in hydrogensulfathaltiger und sulfathaltiger Lösung bestimmt werden. Aus den berechneten Bedeckungen ergab sich ein Verhältnis zwischen $3/1$ und $2/1$ für $\text{HSO}_4(\text{ad}) / \text{SO}_4(\text{ad})$. Unabhängig davon, konnte aus der Differenz der beiden molaren Peltierwärmen des Koadsorptionsprozesses in den beiden

Elektrolyten auf die gleichzeitige Adsorption von $\text{SO}_4(\text{ad})$ und $\text{HSO}_4(\text{ad})$ geschlossen werden und ein Verhältnis von ca. 2/1 für $\text{HSO}_4(\text{ad}) / \text{SO}_4(\text{ad})$ bestimmt werden.

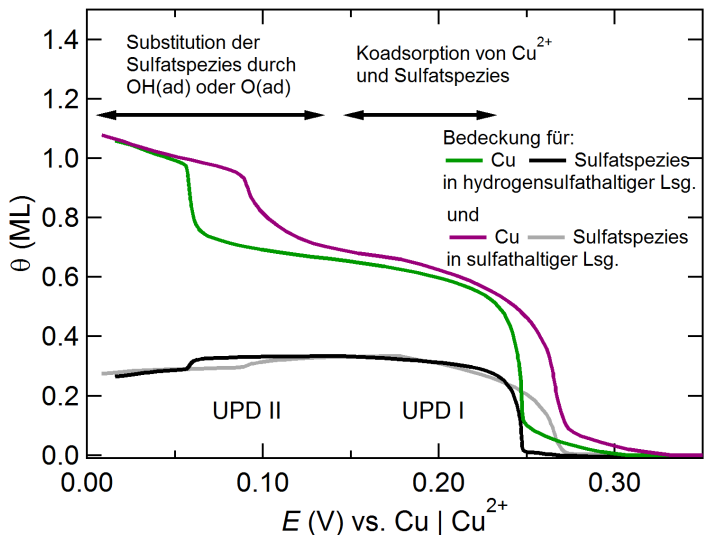


Bild 5.9: Kupfer- und Sulfatspeziesbedeckungen in 10 mM $\text{CuSO}_4 / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Lösung D) und in 10 mM $\text{CuSO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (Lösung E). Angelehnt an [116].

Im Bereich der UPD II steigt die molare Peltierwärme weiter an. Die Differenz zwischen dieser molaren Peltierwärme und der zuvor gemessenen molaren Peltierwärme der Cu-Volumenabscheidung wäre durch vier mögliche Prozesse mit positiver Reaktionsentropie erklärbar. Ein ladungsneutraler Prozess, der die Adsorption von Cu^{2+} beinhaltet, konnte auf Grund der gemessene Ladung ausgeschlossen werden. Durch einen Vergleich des pzc von Cu(111) und Au(111) wurde festgestellt, dass mit fortschreitender Cu-Abscheidung die Oberfläche immer stärker gegenüber dem bedeckungsabhängigen pzc polarisiert wird und das über der Grenzfläche befindliche Wasser sich durch die positive Polarisation ordnen sollte. Die Ordnung von Wasser

widerspricht einem Prozess mit positiver Reaktionsentropie. Ebenso konnte die Kodesorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies ausgeschlossen werden, da nach der Anpassung der gemessenen molaren Peltierwärmen, der Prozess der Kodesorption eine molare Wärme von ca. 60 kJ mol^{-1} besitzen müsste und damit dem im Bereich der UPD I gefundenen Koadsorptionsprozess mit einer molaren Wärme von 7 kJ mol^{-1} und 9 kJ mol^{-1} für die beiden sulfathaltigen Lösungen widerspricht. Nachdem also auch die Kodesorption von Cu^{2+} und der Sulfatspezies ausgeschlossen werden konnte, wurde als wahrscheinlichster Prozess die Substitution des adsorbierten Hydrogensulfats durch eine Sauerstoffspezies ermittelt. Durch diesen Prozess kommt es zu einer Verringerung der Sulfatspeziesbedeckung von deutlich unter 0,1 ML, je nach adsorbierter und substituierter Spezies. In Abb. 5.9 sind die erhaltenen Ergebnisse zur Sulfatspeziesbedeckung und zur Kupferbedeckung in sulfathaltigen Elektrolyten nochmals zusammengefasst. Da sich die berechnete Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung sowie die Adsorption von Sauerstoff im Bereich der UPD II aus der Differenz der zuvor experimentell bestimmten Differenz von $\Pi_{\text{UPD II}} - \Pi_{\text{Cu Vol.}}$ ergibt, sind die so gewonnenen Werte fehlerbehaftet. Dennoch bleibt die qualitative Aussage zur Abnahme der Sulfatspeziesbedeckung im Bereich der UPD II bestehen.

5.6 Verzögerter Wärmeeintrag während der Volumenabscheidung von Kupfer

Die Abscheidung von Cu^{2+} aus wässrigen Lösungen kann als einer der fundamentalen Prozesse der Elektrochemie bezeichnet werden. In den Forschungsarbeiten des letzten Jahrhunderts zeigte sich, dass die Abscheidung über zwei sequentielle Elektronenübertragungen stattfindet [87, 131]. Die Problematik hierbei ist, dass Prozesse in der Lösung, wie beispielsweise Ionentransfer und Elektronentransfer an Prozesse an der Oberfläche (Nukleation und Wachstum) gekoppelt sind und eine Unterscheidung dieser Prozesse oft nicht gelingen kann [132]. Einfach geladene Metallionen können dabei

die Elektrodenoberfläche erreichen ohne ihre teilweise noch vorhandene Hydratschale zu verlieren, wohingegen zweiwertig geladene Metallionen auf Grund ihrer stärker gebundenen Hydratschale dies nicht können [133]. Im Falle des zweiwertigen Cu^{2+} kommt hinzu, dass die Konzentrationen der beiden Spezies (Cu^{2+} und Cu^+) durch eine Gleichgewichtsreaktion verknüpft sind und somit auch die einzelnen Reaktionspfade und ihre Geschwindigkeiten. In Abb. 5.10 sind exemplarisch die Transienten von Potential (E), Stromdichte (j) und der Temperaturänderung (ΔT) der Cu-Volumenabscheidung (links) und der Auflösung von Cu aus der Volumenphase (rechts) in einer 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung dargestellt. Als Arbeitselektrode wurde eine 50 μm dicke Cu-Folie verwendet. Vor dem Anlegen des galvanostatischen Pulses ist das offene Zellpotential angelegt (OCP), wodurch sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht befindet. Ausgehend vom Gleichgewichtspotential wurden galvanostatische Pulse mit einer Amplitude von $\pm 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ angelegt. Die während der Dauer von 10 ms geflossene Ladung beträgt ca. $\pm 15 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Abscheidung von ca. 3 % einer Monolage an Cu, bei einer angenommenen Ladungsmenge von $-444 \mu\text{C cm}^{-2}$ für eine Monolage an Cu auf einer Cu (1×1) Oberfläche, entspricht. Bei $t = 20 \text{ ms}$ wird auf das offene Zellpotential (OCP) geschaltet und der Stromfluss versiegt. Das Potential relaxiert innerhalb der nächsten 500 ms auf das Gleichgewichtspotential. Die aus der Anpassung mit 2 ms langen Laserpulsen erstellte Temperaturtransiente (schwarze Linie), sowie der daraus berechnete Wärmefluss (ϕ) und die Wärme (Q) sind im unteren Teil der Abb. 5.10 zu sehen. Die Temperaturtransiente der Cu-Abscheidung (5.10 (links)) deutet bereits an, dass innerhalb der ersten 2 ms die Temperatur an der Elektrode steigt, was auch im positiven Wärmefluss an dieser Stelle zu erkennen ist. Danach wird ein negativer Wärmefluss festgestellt, der bei $t = 32 \text{ ms}$ sein Minimum erreicht. Eine Verzögerung der Temperaturtransiente auf Grund einer schlechten Wärmeleitfähigkeit des Sensor-Elektroden-Aufbaus kann dabei ausgeschlossen werden (siehe hierzu Abschnitt 3.3).

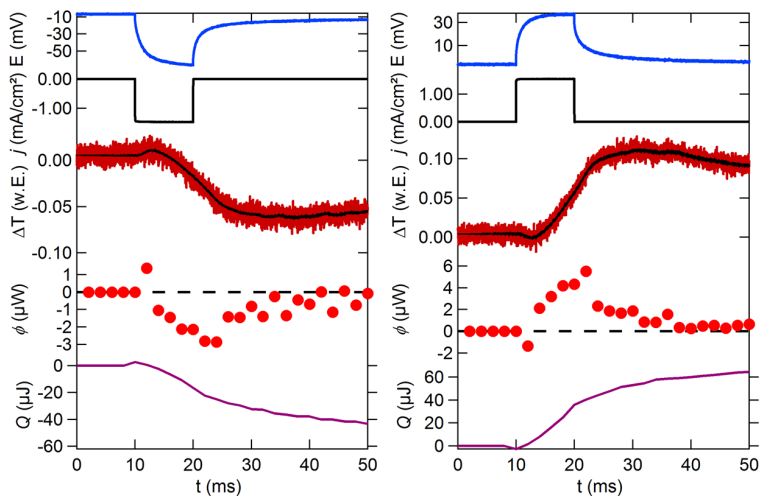
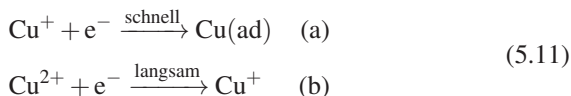


Bild 5.10: Transienten von Potential (E), Stromdichte (j), Temperaturänderung (ΔT), Wärmefluss (ϕ) und der Wärme (Q) der Cu-Volumenabscheidung (links) und der Auflösung von Cu aus der Cu-Volumenphase (rechts) in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung. Als Arbeitselektrode wurde eine 50 μm dicke Cu-Folie verwendet. Die Potentiale sind gegen das Cu/Cu^{2+} Gleichgewichtspotential der Lösung angegeben.

Für die in diesem Beispiel gezeigte Cu-Abscheidung (Abb. 5.10 links) zeigt sich, dass auch nach Abschalten des Stromflusses bei $t = 20$ ms innerhalb der nächsten 20 ms ein merklicher negativer Wärmefluss registriert wird. Nach Integration dieses Wärmeflusses, kann dieser anschließend in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Einen ersten Bereich von $t = 10$ ms bis $t = 20$ ms in dem die durch den galvanostatischen Strompuls induzierten elektrochemische Ladungstransferreaktionen stattfinden und einen zweiten Bereich von $t = 20$ ms bis $t = 80$ ms in dem ein negativer Wärmefluss ohne äußere elektrische Arbeit, d.h. Stromfluss stattfindet (OCP-Modus). Über die Dauer von 40 ms wird eine „Kälte“ von $-40 \mu\text{J}$ gemessen. Die während der Pulsdauer gemessene „Kälte“ beträgt $-19 \mu\text{J}$.

Die Abscheide- und Auflösungsmechanismen von Cu in sauren CuSO₄-Lösungen wurden von Bockris *et al.* mittels „kurzer“ galvanostatischer Strompulse untersucht. Aus dem Tafelplot konnten sie anschließend ein Modell für die Abscheidungsreaktion erstellen [134, 135].



Zieht man die absoluten Entropien der Spezies in Lösung in Betracht, wie in Abb. 5.11 dargestellt, können die Reaktionsentropien und somit die Wärmeinträge der beiden Teilreaktionen abgeschätzt werden. So ergibt sich anschließend die Möglichkeit, die Temperaturtransiente bei der Abscheidung von Cu²⁺ in sauren sulfathaltigen Lösungen qualitativ zu interpretieren (Abb. 5.10 links).

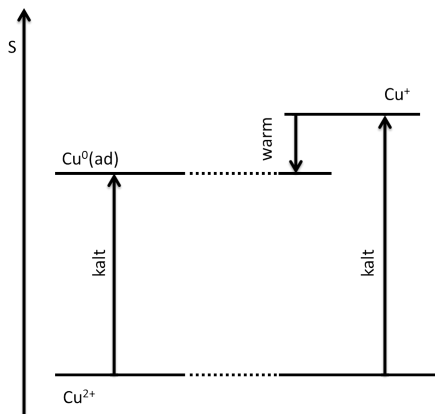
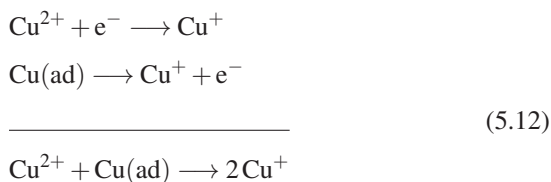


Bild 5.11: Entropieschema der einzelnen Cu-Spezies und die daraus resultierende Wärmeentwicklung an der Elektrodenoberfläche bei der Abscheidungsreaktion. Es sind die absoluten Entropien der Spezies in Lösungen angegeben ohne Berücksichtigung der Konzentration.

In der Abbildung 5.11 sind die zuvor genannten Reaktionsschritte, sowie die Gesamtreaktion als Pfeile dargestellt. Die sich aus den Entropiedifferenzen ergebenden „Vorzeichen“ der Wärmeentwicklungen bei der Volumenabscheidung von Cu sind ebenfalls angegeben. Die sich bedingt durch die Konzentrationen der Spezies ergebenden Verschiebungen der Entropien wurden dabei vernachlässigt. Berücksichtigt man die bekannte Konzentration von 10 mM der Cu^{2+} -Spezies so verschiebt sich die Entropie dieser Spezies um ca. $40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Konzentration der Cu^+ -Spezies kann aus den Gleichgewichtskonstanten der oben genannten elektrochemischen Reaktion berechnet werden und liegt im Bereich von ca. $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und ergibt ebenfalls eine positive Verschiebung der Entropie von Cu^+ . Aus dem zuvor genannten Modell von Bockris *et al.* und den absoluten Entropien soll versucht werden, die verzögerte Wärmeentwicklung an der Elektrode bei der Abscheidung von Kupfer mittels galvanostatischer Strompulse qualitativ zu interpretieren. Das sich im Gleichgewicht mit Cu^{2+} und Cu befindliche Cu^+ wird schnell abgeschieden und an der Elektrode findet eine Erhöhung der Temperatur statt (Wärmefluss zur Elektrode in den ersten 2 ms in Abb. 5.10 links). In der Doppelschicht sinkt die Konzentration an Cu^+ und das Konzentrationsgleichgewicht wird gestört. Durch die Reaktion 5.11 (a) wird Cu^+ nachgeliefert, was zur Abkühlung führt (positive $\Delta_R S$) und den zuvor festgestellten Wärmefluss überkompensiert. Innerhalb der Pulsdauer kann das Cu^+ teilweise nachgebildet werden, welches sofort als Cu abgeschieden wird. Nach Ende des Pulses muss sich das Konzentrationsgleichgewicht von Cu^+ wieder einstellen (langsamer Prozess). Da kein äußerer Stromfluss vorhanden ist, muss diese Reaktion ladungsneutral geschehen. In Gl. 5.12 ist die Kombination zweier möglicher Prozesse dargestellt. Bedenkt man dabei das zu Anfang vorgestellte Entropieschema, so zeigt sich, dass beide Teilreaktion die Temperatur an der Elektrode verringern und somit für einen „Kältefluss“ sorgen. Die Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts führt folglich zu einer Temperaturniedrigung. Dieser „Kältefluss“ zur Elektrode nach Ende

des galvanostatischen Pulses bedingt eine langsame Einstellung des Temperaturgleichgewichts an der Elektrode. Weiterhin ist für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion die Geschwindigkeit der Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ entscheidend. Auf den ersten Blick fällt auf, dass bei der Abscheidung von Cu^{2+} zum Ausgleich des Konzentrationsgleichgewichts von Cu^+ die Hälfte dieser Spezies aus Cu, welches bereits an der Elektrode adsorbiert war, generiert wird. Eine Quelle hierfür wären Adatome, die sich an Kanten oder Fehlstellen der Elektrodenoberfläche befinden.



Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ zu bestimmen. Eine Möglichkeit wäre die Simulation der Konzentrationsgradienten aller Spezies in der Lösung, die gekoppelt mit den Entropiedifferenzen der jeweiligen Reaktionen die Wärmeflüsse jeder einzelnen Spezies ergeben würden. Der daraus resultierende Wärmefluss müsste anschließend so angepasst werden, dass er gerade dem im Experiment bestimmten Wärmefluss entspricht. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass in solchen Simulationen sowohl Wärmeleitungseffekte an der Elektrodenoberfläche und im gesamten Sensor-Elektrodenaufbau, als auch die Diffusion der einzelnen Spezies zu berücksichtigen sind. Abschließend bleibt festzustellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit mögliche qualitative Interpretation des Wärmefluss bei der elektrochemischen Abscheidung von Cu^{2+} aus sauren sulfathaltigen Lösungen ein erster Schritt zum Verständnis dieser fundamentalen Reaktion ist. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe elektrochemischer Mikrokolorimetrie neben der quantitativen Bestimmung von Entropieänderungen in elektrochemischen Reaktion auch die

Möglichkeit besteht, die Kinetik dieser Reaktion über den Verlauf der Temperaturtransiente zu bestimmen. In weiterführenden Experimenten könnte es durch Variation der Cu^{2+} -Konzentration und dem Vergleich der Temperaturtransienten galvanostatischer Pulse mit unterschiedlicher Pulsdauer möglich sein, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ zu bestimmen.

6 Ausblick

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe elektrochemischer Mikrokalorimetrie die molare Peltierwärme und damit die Reaktionsentropie von elektrochemischen Reaktion an der Grenzfläche von Elektrolyt/Elektrode untersucht. Durch die Messung kleinster Temperaturänderungen an der Arbeitselektrode konnten so Prozesse untersucht werden, die nur geringe Mengen an Umsatz erlauben, wie beispielsweise die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Fremdmetallsubstraten. Es war dadurch möglich zwei verschiedene Größen des untersuchten Systems zu erhalten. Zum einen die Reaktionsentropie aus den mikrokalorimetrischen Experimenten, zum anderen den Ladungsfluss aus der klassischen Methode der Zyklovoltammetrie. Die Kombination von Zyklovoltammetrie und Mikrokalorimetrie ermöglichte es ladungsneutrale Nebenprozesse zu untersuchen und zur Aufklärung elektrochemischer Reaktionsmechanismen beizutragen.

Zur Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Cu und Ag auf dünnen (111) strukturierten Metallfilmen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Kalorimeteraufbau mit LiTaO_3 -Sensoren verwendet. Durch die Verwendung des frei gelagerten LiTaO_3 -Sensors konnte die Empfindlichkeit der Temperaturmessung mit einem vergleichbaren Aufbau mit PVDF-Folie um ca. eine Größenordnung gesteigert werden. Ausgehend von den Messungen zur Unterpotentialabscheidung von Cu könnten weiterführende Messung in nitrathaltigen Elektrolyten durchgeführt werden. Ein nächster Schritt ist die Erweiterung auf Kupferkomplexe, die zum Teil in diesem Arbeitskreis untersucht wurden und um Messungen eines Kupferkomplex in einem sauren Medium erweitert werden sollten.

Der neue Kalorimetraufbau ermöglicht nun auch Messungen ohne direkten elektrochemischen Umsatz, wie beispielsweise die Umladung der Doppelschicht, die in weiterführenden Arbeiten untersucht werden sollte. Es zeigte sich, dass bei der Bestimmung von ladungsneutralen Nebenprozessen bei der Unterpotentialabscheidung von Ag und Cu auf Au(111) eine der größten Fehlerquellen die nicht bekannte Entropie der koadsorbierten oder auch substituierten Anionenspezies ist. Mit Hilfe dieses neuen Messaufbaus könnte die Adsorption von Anionen auf verschiedenen (111) strukturierten Metallfilmen untersucht werden und somit die Entropie der adsorbierten Spezies gemessen werden. Untersuchung zu diesem elementaren elektrochemischen Prozess würden auch rückwirkend die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Unterpotentialabscheidung von Ag und Cu auf Au(111) verbessern, indem es infolgedessen möglich wäre, mögliche Entropieänderungen auf Grund der Änderung der Entropie der adsorbierten Spezies bei der Berechnung der Reaktionsentropie eines Nebenprozesses zu berücksichtigen. Mit Hilfe der Bildungsentropie und mikrokalorimetrischen Untersuchungen zur Entropieänderung in der Doppelschicht könnte der Aufbau der Doppelschicht untersucht und so auch Ordnungsphänomene von Wasser in der Doppelschicht zugänglich gemacht werden. Ebenso ist es mit Hilfe des neuen Messaufbaus möglich, elektrochemische Reaktionen wie die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf Pt(111) zu untersuchen.

Die kontinuierliche Messungen der Peltierwärme parallel zum elektrochemischen Strom-Potentialverlauf bietet Vorteile gegenüber den diskontinuierlichen Messmethoden. Die Bestimmung der differentiellen Kapazität und die Berechnung der Bedeckungsänderung aus der Veränderung der molaren Peltierwärme sind dabei nur erste Schritte, die durch Untersuchungen zum Wärmefluss in elektrochemischen Reaktion nochmals deutlich erweitert werden könnten. Der Wärmefluss bietet die Möglichkeit, gezielt Reaktionsverläufe in elektrochemischen Reaktionen zu beobachten und liefert so neben der Identifikation von Nebenprozessen auch die Entropieänderung über den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Mit Hilfe einer Modellentwicklung zu den

ablaufenden Reaktionen und der Entropieänderung der Teilreaktionen wäre es folglich möglich, aus dem Wärmefluss die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen zu bestimmen. Die kinetischen Untersuchungen mit Hilfe elektrochemischer Mikrokalorimetrie ist die konsequente Weiterentwicklung der von Bouty 1879 durchgeführten Wärmemessungen in elektrochemischen Halbzellen [40].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt	10
3.1	Schematischer Aufbau der Mikrokalorimetrieapparatur	20
3.2	Temperaturtransienten bei der Auflösung von Cu und eines 10 ms langen Laserpuls mit konstanter Leistung	21
3.3	Zyklovoltammogramm von 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ auf Au(111)	24
3.4	Potential- Strom- und Temperaturtransienten eines galvanosta- tischen Pulsexperiments in 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ Lösung	26
3.5	Ladungsnormierte Pulswärme der Kalibrierung	28
3.6	Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in einer Silbersulfatlösung	29
3.7	Potential- Strom- und Temperaturtransienten zweier aufeinan- derfolgender Strompulse	31
3.8	Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in einer Silbersulfatlösung	33
3.9	Potential-, Strom- und Temperaturtransiente der Cu-Auflösung .	35
3.10	Temperaturtransiente des Sensor-Elektroden-Aufbaus	38
4.1	Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in einer Silbersulfatlösung	43
4.2	Molare Wärmen der verschiedenen Stadien der UPD von Ag auf einem (111) strukturierten Goldfilm sowie die Volumenabschei- dung von Ag	49

4.3	Transienten von Potential, Stromdichte, Temperaturänderung und Wärmefluss für UPD I, UPD III und die Ag-Volumenabscheidung	56
4.4	Molare Peltierwärmen und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung	59
4.5	Molare Peltierwärmen und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung	60
4.6	Molare Peltierwärmen und Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 -Lösung	62
5.1	Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in einer Kupfersulfatlösung	78
5.2	Transienten von Potential, Stromdichte, Temperaturänderung und Wärmefluss der Cu-Volumenabscheidung	83
5.3	Molare Wärme für die Volumenabscheidung von Cu in fünf verschiedenen Cu^{2+} -Lösungen	85
5.4	Differentielle Kapazität, molare Peltierwärmen und das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4	93
5.5	Differentielle Kapazität, molare Peltierwärmen und das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4	94
5.6	Bedeckungen von Cu und der Sulfatspezies auf Au(111) in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung	97
5.7	Bedeckungen von Cu und der Sulfatspezies auf Au(111) in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 -Lösung	98

5.8	Differentielle Kapazität, molare Peltierwärmen und das Zyklovoltammogramm einer (111) strukturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 -Lösung	109
5.9	Kupfer- und Sulfatspeziesbedeckungen in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 (Lösung D) und in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 / 1 mM H_2SO_4 (Lösung E)	118
5.10	Transienten von Potential (E), Stromdichte (j), Temperaturänderung (ΔT), Wärmefluss (ϕ) und der Wärme (Q) der Cu-Volumenabscheidung und der Auflösung von Cu aus der Cu-Volumenphase in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 -Lösung	121
5.11	Entropieschema der einzelnen Cu-Spezies und die daraus resultierende Wärmeentwicklung an der Elektrodenoberfläche	122

Tabellenverzeichnis

4.1	Ionenkonzentration der in dieser Arbeit verwendeten Ag ⁺ -Lösungen	46
4.2	Molare Peltierwärmen der einzelnen Stadien der Ag-Abscheidung auf Au(111) und der Ag-Volumenabscheidung	50
4.3	Berechnete Reaktionsentropien, Transportentropien und daraus resultierenden theoretischen molaren Peltierwärmen, sowie die experimentell bestimmten molaren Peltierwärmen der Ag-Volumenabscheidung	53
4.4	Ermittelte molare Peltierwärmen der einzelnen Stadien der Ag-Abscheidung in 5 mM AgClO ₄ / 0,1 M HClO ₄	58
4.5	Ladungsneutrale Koadsorptionsprozesse im Bereich der UPD von Ag auf Au(111)	67
4.6	Ladungsneutrale Substitutionsprozesse im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Ag auf Au(111)	73
5.1	Berechnete Ionenkonzentration der in dieser Arbeit verwendeten Cu ²⁺ -Lösungen	81
5.2	Berechnete Reaktionsentropien, Transportentropien und die daraus resultierenden theoretischen molaren Peltierwärmen, sowie die experimentell bestimmten molaren Peltierwärmen der Cu-Volumenabscheidung	88
5.3	Ladungsneutrale Substitutionsprozesse im Bereich der UPD II von Cu ²⁺ in sulfathaltigen Elektrolyten	108

Literatur

- [1] D. Higgins, P. Zamani u. a. „The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: A perspective and review of recent progress“. In: *Energy Environ. Sci.* 9.2 (2016), 357–390.
- [2] A. Ariva, R. Salvarezza und W. Triaca. „Noble metal surfaces and electrocatalysis. Review and perspectives“. In: *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7.2 (2004), S. 133–144.
- [3] B. Dunn, H. Kamath und J.-M. Tarascon. „Electrical energy storage for the grid: a battery of choices“. In: *Science (New York, N.Y.)* 334.6058 (2011), S. 928–935.
- [4] B. Scrosati und J. Garche. „Lithium batteries: Status, prospects and future“. In: *Journal of Power Sources* 195.9 (2010), S. 2419–2430.
- [5] X. Zhou, J. Qiao u. a. „A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Support and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions“. In: *Advanced Energy Materials* 4.8 (2014), S. 1301523.
- [6] A. Choudhury, H. Chandra und A. Arora. „Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 (2013), S. 430–442.
- [7] W. Ostwald. *Elektrochemie: Ihre Geschichte und Lehre*. Verlag von Veit, 1896.

- [8] L. B. Hunt. „The early history of gold plating“. In: *Gold Bulletin* 6.1 (1973), S. 16–27.
- [9] M. Haissinsky. In: *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique* 43.1 (1946), S. 21–29.
- [10] L. B. Rogers, D. P. Krause u. a. „The Electrodeposition Behavior of Traces of Silver“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 95.2 (1949), S. 33.
- [11] Magnussen, Hotlos u. a. „Atomic structure of Cu adlayers on Au(100) and Au(111) electrodes observed by in situ scanning tunneling microscopy“. In: *Physical review letters* 64.24 (1990), S. 2929–2932.
- [12] C. H. Chen, S. M. Vesecky und A. A. Gewirth. „In situ atomic force microscopy of underpotential deposition of silver on gold(111)“. In: *Journal of the American Chemical Society* 114.2 (1992), S. 451–458.
- [13] K. Ogaki und K. Itaya. „In situ scanning tunneling microscopy of underpotential and bulk deposition of silver on gold (111)“. In: *Electrochimica Acta* 40.10 (1995), S. 1249–1257.
- [14] P. Mrozek, Y.-e. Sung u. a. „Coadsorption of sulfate anions and silver adatoms on the Au(111) single crystal electrode. Ex situ and in situ comparison“. In: *Electrochimica Acta* 40.1 (1995), S. 17–28.
- [15] S. Garcia, D. Salinas u. a. „Ag UPD on Au(100) and Au(111)“. In: *Electrochimica Acta* 43.19-20 (1998), S. 3007–3019.
- [16] T. Hachiya und K. Itaya. „In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition in aqueous solution III. Silver adlayers on Au(111)“. In: *Ultramicroscopy* 42-44 (1992), S. 445–452.
- [17] J. H. White, M. J. Albarelli u. a. „Surface extended x-ray absorption fine structure of underpotentially deposited silver on gold(111) electrodes“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92.15 (1988), S. 4432–4436.

- [18] M. H. Hölzle, V. Zwing und D. M. Kolb. „The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111)“. In: *Electrochimica Acta* 40.10 (1995), S. 1237–1247.
- [19] N. Batina, T. Will und D. M. Kolb. „Study of the initial stages of copper deposition by in situ scanning tunnelling microscopy“. In: *Faraday Discussions* 94 (1992), S. 93.
- [20] H. Uchida, M. Miura und M. Watanabe. „Electrochemical quartz crystal microbalance study of silver ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 386.1-2 (1995), S. 261–265.
- [21] T. Kondo, J. Morita u. a. „In situ structural study on underpotential deposition of Ag on Au(111) electrode using surface X-ray scattering technique“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532.1-2 (2002), S. 201–205.
- [22] M. G. Samant. „In Situ Surface EXAFS Study of an Underpotentially Deposited Silver Monolayer on Gold (111)“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.2 (1993), S. 421.
- [23] Z. Shi, J. Lipkowski u. a. „Electrochemical and second harmonic generation study of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396.1-2 (1995), S. 115–124.
- [24] T. Wandlowski, K. Ataka u. a. „Surface enhanced infrared spectroscopy—Au(111-20nm)/sulphuric acid—new aspects and challenges“. In: *Electrochimica Acta* 49.8 (2004), S. 1233–1247.
- [25] E. R. Savinova, P. Kraft u. a. „In situ Raman spectroscopy studies of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 430.1-2 (1997), S. 47–56.

- [26] Z. Shi und J. Lipkowski. „Coadsorption of Cu_2^+ and SO_4^{2-} at the Au(111) electrode“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 365.1-2 (1994), S. 303–309.
- [27] L. M. C. Pinto, E. Spohr u. a. „Why silver deposition is so fast: solving the enigma of metal deposition“. In: *Angewandte Chemie (Int. ed. (in English))* 52.30 (2013), S. 7883–7885.
- [28] V. Rooryck, F. Reniers u. a. „The silver upd on gold(111) revisited“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 482.2 (2000), S. 93–101.
- [29] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss und D. M. Kolb. „An in situ scanning tunneling microscopy study of Ag electrodeposition on Au(111)“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.20 (1999), S. 4847–4854.
- [30] M. A. Schneeweiss und D. M. Kolb. „The Initial Stages of Copper Deposition on Bare and Chemically Modified Gold Electrodes“. In: *Physica Status Solidi (a)* 173.1 (1999), S. 51–71.
- [31] J. Zhang, Y.-e. Sung u. a. „Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study“. In: *The Journal of Chemical Physics* 104.14 (1996), 5699–5712.
- [32] H. Uchida, N. Ikeda und M. Watanabe. „Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on gold electrodes Part II. Further discussion on the specific adsorption of anions from solutions of perchloric and sulfuric acid“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 424.1-2 (1997), S. 5–12.
- [33] H. Uchida, M. Hiei und M. Watanabe. „Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on Au(111) electrodes in solutions of perchloric and sulfuric acid“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452.1 (1998), S. 97–106.

- [34] M. Nakamura, O. Endo u. a. „Surface X-ray diffraction study of Cu UPD on Au(111) electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution: The coadsorption structure of UPD copper, hydration water molecule and bisulfate anion on Au(111)“. In: *Surface Science* 514.1-3 (2002), S. 227–233.
- [35] M. Raoult. „Recherches sur les forces électromotrices“. In: *Annales de Chimie et de Physique* 4 (1865), S. 392–426.
- [36] J. Thomsen. „Chemische Energie und electromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 247.10 (1880), S. 246–269.
- [37] J. W. Gibbs. „On the equilibrium of heterogeneous substances“. In: *American Journal of Science* s3-16.96 (1878), S. 441–458.
- [38] H. Helmholtz. „Die Thermodynamik chemischer Vorgänge“. In: *Sitzungsbericht Preussische Akademie der Wissenschaften, Berlin* (1882), S. 22–39.
- [39] W. Ostwald. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*. Bd. 2. W. Engelmann, 1886.
- [40] M. E. Bouty. „Sur un phénomène analogue au phénomène de Peltier“. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 8.1 (1879), 341–346.
- [41] E. J. Mills. „On electrostriction“. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 26.179-187 (1877), S. 504–512.
- [42] E. Lange und J. Monheim. „Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie Abt. A* 150.3/4 (1930), S. 177–202.
- [43] E. D. Eastman. „Thermodynamics of non-isothermal Systems“. In: *Journal of the American Chemical Society* 48.6 (1926), 1482–1493.
- [44] C. Wagner. „Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen II Berichtigung und Ergänzung“. In: *Annalen der Physik* 398.3 (1930), S. 370–390.

- [45] C. Wagner. „Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen“. In: *Annalen der Physik* 395.5 (1929), S. 629–687.
- [46] E. Lange und T. Hesse. „Concerning the Existence of the so-called Heats of Transfer (Q Values) in Peltier Heats“. In: *Journal of the American Chemical Society* 55.2 (1933), S. 853–855.
- [47] E. Lange und K. P. Miščenko. „Zur Thermodynamik der Ionensolvatation“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie Abt. A* 149 (1930), S. 1.
- [48] J. Agar. „Thermogalvanic cells“. In: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* 3 (1963), S. 31–121.
- [49] J. M. Gottfried und R. Schuster. „Surface Microcalorimetry“. In: *Surface and Interface Science*. Hrsg. von K. Wandelt. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, S. 73–126.
- [50] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 2001.
- [51] Y. Marcus. *Ion solvation*. Chichester: John Wiley & Sons Limited, 1985.
- [52] T. Ozeki, I. Watanabe und S. Ikeda. „Analysis of copper(I) ion in chloride solution with cyclic-voltammetry“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 152.1-2 (1983), S. 41–54.
- [53] T. Ozeki, N. Ogawa u. a. „Thermal analysis of electrochemical reactions“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 145.1 (1983), S. 53–65.
- [54] B. Bružs. „Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. III“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 146 (1930), S. 356–362.
- [55] J. Gill. *Über die Wärmewirkungen des elektrischen Stromes an der Grenze von metallen und Flüssigkeiten*. Druck von FW Kunike, 1889.

- [56] P. Boudeville. „Thermometric determination of electrochemical Peltier heat (thermal effect associated with electron transfer) of some redox couples“. In: *Inorganica Chimica Acta* 226.1-2 (1994), 69–78.
- [57] T. Ozeki, I. Watanabe und S. Ikeda. „The application of the thermistor-electrode to Peltier heat measurement“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 96.1 (1979), 117–121.
- [58] S. Frittmann, V. Halka u. a. „An improved sensor for electrochemical microcalorimetry, based on lithiumtantalate“. In: *The Review of Scientific Instruments* 86.6 (2015), S. 064102.
- [59] K. D. Etzel, K. R. Bickel und R. Schuster. „A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions“. In: *The Review of Scientific Instruments* 81.3 (2010), S. 034101.
- [60] K. D. Etzel, K. R. Bickel und R. Schuster. „Heat effects upon electrochemical copper deposition on polycrystalline gold“. In: *Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 11.7 (2010), S. 1416–1424.
- [61] R. Schuster, R. Rösch und A. E. Timm. „Microcalorimetry of Electrochemical Reactions at Submonolayer Conversions“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 221.11-12 (2007), S. 1479–1491.
- [62] J. M. Bennett und E. J. Ashley. „Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold Evaporated in Ultrahigh Vacuum“. In: *Applied Optics* 4.2 (1965), S. 221.
- [63] G. Hass. „Reflectance and preparation of front-surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared“. In: *Journal of the Optical Society of America* 72.1 (1982), S. 27.

- [64] O. E. Kongstein, U. Bertocci und G. R. Stafford. „In Situ Stress Measurements during Copper Electrodeposition on (111)-Textured Au“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.3 (2005), S. C116.
- [65] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 2016-2017, 97th edition. 2016.
- [66] H. Wang, D. Wang u. a. „Improved methods to determine the electrochemical Peltier heat using a thermistor II: Extremum and optimization methods“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 392.1-2 (1995), S. 21–25.
- [67] K. D. Etzel. *Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie*. Karlsruhe, 2012. URL: <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000032504>.
- [68] E. Herrero, L. J. Buller und H. D. Abruña. „Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials“. In: *Chemical Reviews* 101.7 (2001), S. 1897–1930.
- [69] S. G. Corcoran, G. S. Chakarova und K. Sieradzki. „An in-situ STM investigation of the underpotential deposition of Ag on Au(111) electrodes“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 377.1-2 (1994), S. 85–90.
- [70] K. Itaya. „STM studies of solid/liquid interfaces“. In: *Nanotechnology* 3.4 (1992), S. 185–187.
- [71] O. M. Magnussen, J. Hageböck u. a. „In situ scanning tunnelling microscopy observations of a disorder–order phase transition in hydrogensulfate adlayers on Au(111)“. In: *Faraday Discussion* 94 (1992), S. 329–338.

- [72] Z. Shi, J. Lipkowski u. a. „Investigations of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 366.1-2 (1994), S. 317–326.
- [73] T. Kondo, S. Takakusagi und K. Uosaki. „Stability of underpotentially deposited Ag layers on a Au(111) surface studied by surface X-ray scattering“. In: *Electrochemistry Communications* 11.4 (2009), S. 804–807.
- [74] P. Mrozek, Y.-E. Sung und A. Wieckowski. „Silver deposition on the Au(111) electrode without interference by specifically adsorbed anions“. In: *Surface Science* 335 (1995), S. 44–51.
- [75] S. Frittmann, V. Halka und R. Schuster. „Identification of Non-Faradaic Processes by Measurement of the Electrochemical Peltier Heat during the Silver Underpotential Deposition on Au(111)“. In: *Angewandte Chemie (Int. ed. (in English))* 55.15 (2016), S. 4688–4691.
- [76] R. E. Lindstrom und H. E. Wirth. „Estimation of the bisulfate ion dissociation in solutions of sulfuric acid and sodium bisulfate“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 73.1 (1969), S. 218–223.
- [77] R. A. Robinson und R. H. Stokes. *Electrolyte solutions*. London: Butterworths, 1959.
- [78] A. S. Quist und W. L. Marshall. „Assignment of Limiting Equivalent Conductances for Single Ions to $400\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ “. In: *The Journal of Physical Chemistry* 69.9 (1965), S. 2984–2987.
- [79] K. R. Bickel, K. D. Etzel u. a. „Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition“. In: *Electrochimica Acta* 112 (2013), S. 801–812.

- [80] K.-i. Ataka, T. Yotsuyanagi und M. Osawa. „Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.25 (1996), S. 10664–10672.
- [81] B. B. Blizanac, P. N. Ross und N. M. Markovic. „Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk(Ag(hkl)) studies“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.10 (2006), S. 4735–4741.
- [82] S. L. Horswell, A. L. N. Pinheiro u. a. „A comparative study of hydroxide adsorption on the (111), (110), and (100) faces of silver with cyclic voltammetry, ex situ electron diffraction, and in situ second harmonic generation“. In: *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids* 20.25 (2004), S. 10970–10981.
- [83] B. Jovic, V. Jovic und G. Stafford. „Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions“. In: *Electrochemistry Communications* 1.6 (1999), S. 247–251.
- [84] N. Marinković, J. Marinković und R. Adžić. „In situ infrared spectroscopic investigations of sulfate adsorption at the Ag(111) electrode surface“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 467.1-2 (1999), S. 291–298.
- [85] E. R. Savinova, A. Scheybal u. a. „Structure and dynamics of the interface between a Ag single crystal electrode and an aqueous electrolyte“. In: *Faraday Discussion* 121 (2002), S. 181–198.
- [86] H. A. Hansen, J. Rossmeisl und J. K. Norskov. „Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni(111) surfaces studied by DFT“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* 10.25 (2008), S. 3722–3730.

- [87] J. W. Schultze und D. Dickertmann. „Potentiodynamic desorption spectra of metallic monolayers of Cu, Bi, Pb, Tl, and Sb adsorbed at (111), (100), and (110) planes of gold electrodes“. In: *Surface Science* 54.2 (1976), S. 489–505.
- [88] D. Dickertmann, F. D. Koppitz und J. W. Schultze. „Eine methode zum ausschluss von randeffekten bei elektrochemischen messungen an einkristallen“. In: *Electrochimica Acta* 21.11 (1976), S. 967–971.
- [89] Z. Shi, S. Wu und J. Lipkowski. „Coadsorption of metal atoms and anions: Cu upd in the presence of SO_4^{2-} , Cl^- and Br^- “. In: *Electrochimica Acta* 40.1 (1995), S. 9–15.
- [90] O. M. Magnussen. „Atomic structure of ordered copper adlayers on single-crystalline gold electrodes“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 9.2 (1991), S. 969.
- [91] T. Hachiya, H. Honbo und K. Itaya. „Detailed underpotential deposition of copper on gold(III) in aqueous solutions“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 315.1-2 (1991), S. 275–291.
- [92] S. Manne, P. K. Hansma u. a. „Atomic-resolution electrochemistry with the atomic force microscope: Copper deposition on gold“. In: *Science* 251.4990 (1991), S. 183–186.
- [93] D. B. Parry, M. G. Samant u. a. „In situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study of bisulfate and sulfate adsorption on gold, with and without the underpotential deposition of copper“. In: *Langmuir* 9.7 (1993), S. 1878–1887.
- [94] L. Blum, H. D. Abruña u. a. „Study of underpotentially deposited copper on gold by fluorescence detected surface EXAFS“. In: *The Journal of Chemical Physics* 85.11 (1986), S. 6732–6738.

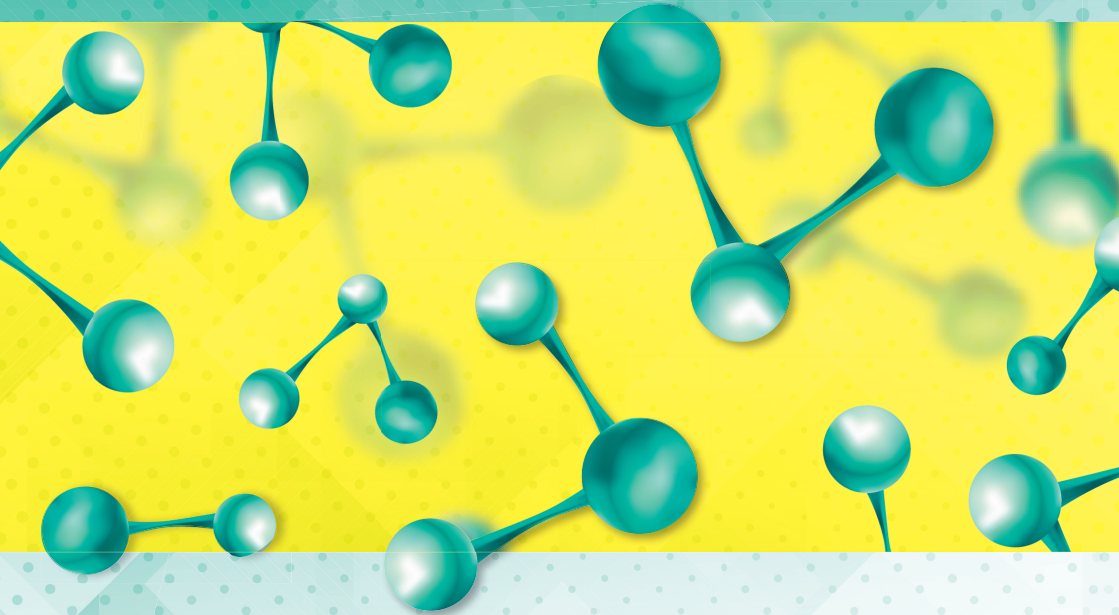
- [95] O. R. Melroy, M. G. Samant u. a. „In-plane structure of underpotentially deposited copper on gold(111) determined by surface EXAFS“. In: *Langmuir* 4.3 (1988), S. 728–732.
- [96] J. R. I. Lee, R. L. O'Malley u. a. „X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of Cu Underpotential Deposition on Au(111) and Organothiol-Self-Assembled-Monolayer-Modified Au(111) Electrodes from Sulfate Supporting Electrolyte“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.28 (2009), S. 12260–12271.
- [97] Toney, Howard u. a. „Electrochemical deposition of copper on a gold electrode in sulfuric acid: resolution of the interfacial structure“. In: *Physical review letters* 75.24 (1995), S. 4472–4475.
- [98] G. L. Borges, K. Kanazawa u. a. „An in-situ electrochemical quartz crystal microbalance study of the underpotential deposition of copper on Au(111) electrodes“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364.1-2 (1994), S. 281–284.
- [99] M. S. Zei, G. Qiao u. a. „The influence of anions on the structure of underpotentially deposited Cu on Au(111): A LEED, RHEED and AES study“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 91.4 (1987), S. 349–353.
- [100] H. O. Beckmann, H. Gerischer u. a. „RHEED investigations of copper deposition on gold in the underpotential region“. In: *Faraday Symposia of the Chemical Society* 12 (1977), S. 51.
- [101] J. Wiechers, T. Twomey u. a. „An in-situ scanning tunneling microscopy study of au (111) with atomic scale resolution“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 248.2 (1988), S. 451–460.
- [102] Y. Nakai, M. S. Zei u. a. „A LEED and RHEED Investigation of Cu on Au(111) in the Underpotential Region“. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 88.4 (1984), 340–345.

- [103] J. Richer und J. Lipkowski. „Measurement of Physical Adsorption of Neutral Organic Species at Solid Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 133.1 (1986), S. 121.
- [104] Z. Shi und J. Lipkowski. „Investigations of SO_4^{2-} adsorption at the Au(111) electrode in the presence of underpotentially deposited copper adatoms“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364.1-2 (1994), S. 289–294.
- [105] D. A. Huckaby und L. Blum. „Exact results for the adsorption of a dense fluid onto a triangular lattice of sticky sites“. In: *The Journal of Chemical Physics* 92.4 (1990), S. 2646–2649.
- [106] L. Blum und D. A. Huckaby. „Phase transitions at liquid–solid interfaces: Padé approximant for adsorption isotherms and voltammograms“. In: *The Journal of Chemical Physics* 94.10 (1991), S. 6887–6894.
- [107] D. A. Huckaby und L. Blum. „A model for sequential first-order phase transitions occurring in the underpotential deposition of metals“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 315.1-2 (1991), S. 255–261.
- [108] L. Blum und D. A. Huckaby. „Underpotential deposition of Cu on Au(111): Implications of the HB model“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 375.1-2 (1994), S. 69–77.
- [109] M. Legault, L. Blum und D. A. Huckaby. „An extended hexagon model for Cu underpotential deposition on Au(111)“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 409.1-2 (1996), S. 79–86.
- [110] H. Siegenthaler und K. Jüttner. „Voltammetric investigation of lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 163.1-2 (1984), S. 327–343.

- [111] R. A. Bradley, K. A. Friedrich u. a. „A comparative second harmonic study of Cu(111) in UHV and in solution“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 309.1-2 (1991), S. 319–324.
- [112] J. R. LaGraff und A. A. Gewirth. „In-situ observation of oxygen adlayer formation on Cu(110) electrode surfaces“. In: *Surface Science* 326.3 (1995), S. L461–L466.
- [113] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis und M. J. Weaver. „Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media As Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103.2 (1999), S. 357–365.
- [114] J. R. Vilche und K. Jüttner. „Anion effects on the underpotential deposition of lead on Cu(111)“. In: *Electrochimica Acta* 32.11 (1987), S. 1567–1572.
- [115] Y. Gründer, A. Drünkler u. a. „Cu(111) in chloride containing acidic electrolytes: Coadsorption of an oxygenated species“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 712 (2014), S. 74–81.
- [116] S. Frittmann und R. Schuster. „Role of Anions During the Cu Underpotential Deposition on Au(111): A Microcalorimetric Investigation“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* (2016).
- [117] S. Wu. „Effect of anion adsorption on early stages of copper electrocrystallization at Au(111) surface“. In: *Progress in Surface Science* 50.1-4 (1995), S. 227–236.
- [118] P. Vélez, A. Cuesta u. a. „The underpotential deposition that should not be: Cu(1×1) on Au(111)“. In: *Electrochemistry Communications* 25 (2012), S. 54–57.

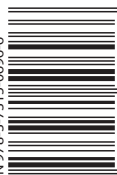
- [119] P. A. Rikvold, G. Brown u. a. „Equilibrium and non-equilibrium applications of lattice-gas models in electrochemistry“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 134.1-2 (1998), S. 3–14.
- [120] M. H. Hölzle, U. Retter und D. M. Kolb. „The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 371.1-2 (1994), S. 101–109.
- [121] J. Hotlos, O. M. Magnussen und R. J. Behm. „Effect of trace amounts of Cl[−] in Cu underpotential deposition on Au(111) in perchlorate solutions: An in-situ scanning tunneling microscopy study“. In: *Surface Science* 335 (1995), S. 129–144.
- [122] R. A. Robinson und R. S. Jones. „The Activity Coefficients of Some Bivalent Metal Sulfates in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements“. In: *Journal of the American Chemical Society* 58.6 (1936), S. 959–961.
- [123] B. B. Owen und R. W. Gurry. „The Electrolytic Conductivity of Zinc Sulfate and Copper Sulfate in Water at 25^oC“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.12 (1938), S. 3074–3078.
- [124] X. H. Xia, L. Nagle u. a. „The kinetics of phase transitions in underpotentially deposited Cu adlayers on Au(111)“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2.19 (2000), S. 4387–4392.
- [125] N. Vasiljevic, L. T. Viyannalage u. a. „High resolution electrochemical STM: New structural results for underpotentially deposited Cu on Au(111) in acid sulfate solution“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 613.2 (2008), S. 118–124.
- [126] A. Łukomska und J. Sobkowski. „Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567.1 (2004), S. 95–102.

- [127] D. Krznarić und T. Goričnik. „Reactions of Copper on the Au(111) Surface in the Underpotential Deposition Region from Chloride Solutions“. In: *Langmuir* 17.14 (2001), S. 4347–4351.
- [128] E. Protopopoff und P. Marcus. „Potential–pH diagrams for hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface“. In: *Electrochimica Acta* 51.3 (2005), S. 408–417.
- [129] B. Madry, K. Wandelt und M. Nowicki. „Deposition of copper and sulfate on Au(111): New insights“. In: *Applied Surface Science* 388 (2016), S. 678–683.
- [130] S. Smoliński und J. Sobkowski. „Adsorption of sulfate ions on monocrystalline copper electrodes: The structural effects“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 463.1 (1999), S. 1–8.
- [131] O. R. Brown und H. R. Thirsk. „The rate-determining step in the electro-deposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions“. In: *Electrochimica Acta* 10.4 (1965), S. 383–393.
- [132] W. Davison, J. A. Harrison und J. Thompson. „Intermediates in electrocrystallisation“. In: *Faraday Discussions of the Chemical Society* 56 (1973), S. 171.
- [133] L. M. C. Pinto, P. Quaino u. a. „On the electrochemical deposition and dissolution of divalent metal ions“. In: *Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 15.1 (2014), S. 132–138.
- [134] E. Mattsson und J. O. Bockris. „Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system“. In: *Transactions of the Faraday Society* 55 (1959), S. 1586.
- [135] J. O. Bockris und M. Enyo. „Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions“. In: *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962), S. 1187.



Obwohl elektrochemische Reaktionen unser Leben vielfältig beeinflussen, sind viele dieser fundamentalen Reaktionen auch bis heute nur unvollständig beschrieben und Anlass zu aktueller Forschung. Eine Möglichkeit, Licht in dieses Dunkel zu bringen, ist die elektrochemische Mikrokalorimetrie, die es erlaubt, zusätzlich zur Beziehung zwischen Potential- und Stromverlauf als weitere Größe die Entropieänderung in elektrochemischen Reaktionen zu erfassen. Somit werden mit dieser Methode auch ladungsneutrale Prozesse sichtbar und ermöglichen neue Erkenntnisse über die Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

ISBN 978-3-7315-0696-6



9 783731 506966 >

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier